



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

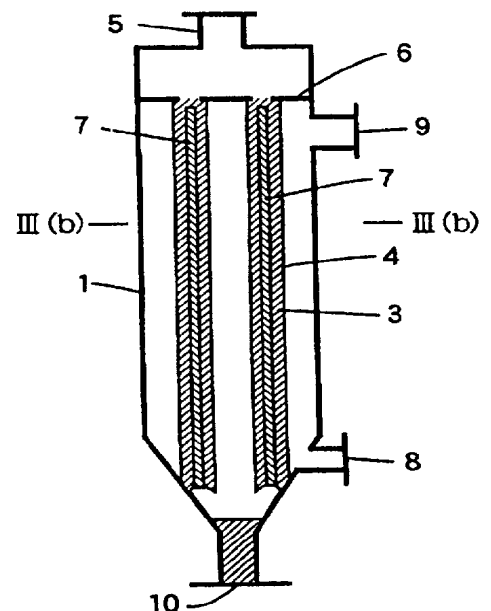
<p>(51) 国際特許分類6 C08G 64/30</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/22650</p> <p>(43) 国際公開日 1997年6月26日(26.06.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP96/03658</p> <p>(22) 国際出願日 1996年12月13日(13.12.96)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平7/327369 1995年12月15日(15.12.95) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者：および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 小宮強介(KOMIYA, Kyosuke)[JP/JP] 〒712 岡山県倉敷市神田2-7-12 Okayama, (JP) 福岡伸典(FUKUOKA, Shinsuke)[JP/JP] 〒710 岡山県倉敷市吉岡359-11 Okayama, (JP) 河村 守(KAWAMURA, Mamoru)[JP/JP] 〒330 埼玉県大宮市三橋4-288-6 Saitama, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 片桐光治(KATAGIRI, Mitsuji) 〒107 東京都港区赤坂4丁目3番1号 共同ビル赤坂312号 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CA, CN, JP, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>

(54)Title: PROCESS FOR PREPARING AROMATIC POLYCARBONATE

(54)発明の名称 芳香族ポリカーボネートの製造方法

(57) Abstract

A process for preparing aromatic polycarbonates which comprises subjecting at least one liquid starting material of polymerization selected from the group consisting of molten mixtures of aromatic dihydroxy compounds with diaryl carbonates and molten prepolymers prepared from aromatic dihydroxy compounds and diaryl carbonates to a transesterification reaction, characterized by conducting the transesterification under reaction conditions satisfying the following formula (1):  $\log (S/V) \geq 2 \times 10^{-5} \times M_n + 0.8$  wherein S represents the area ( $m^2$ ) of an evaporation surface defined by the area ( $m^2$ ) of the exposed surface of the liquid starting material; V represents the volume ( $m^3$ ) of the liquid starting material; and  $M_n$  represents the number average molecular weight of the aromatic polycarbonate to be prepared.



## (57) 要約

「芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートの溶融混合物、及び芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとから得られる溶融プレポリマーからなる群より選ばれる少なくとも1種の重合原料液状物を、エステル交換反応に付すことを包含する、芳香族ポリカーボネートの製造方法において、該重合原料液状物のエステル交換反応を、下記式(1)を満足する反応条件下で行なうことを特徴とする方法。

$$\log (S/V) \geq 2 \times 10^{-5} \times \overline{M}_n + 0.8 \quad (1)$$

但し、上記式(1)において、Sは、該重合原料液状物の露呈表面の面積( $m^2$ )として定義される蒸発面面積( $m^2$ )を表わし；Vは、該重合原料液状物の容量( $m^3$ )を表わし；そして $\overline{M}_n$ は、製造する芳香族ポリカーボネートの数平均分子量を表わす。」

## 情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SD	スーダン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BB	バルバドス	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロバキア共和国
BE	ベルギー	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラ	TD	チャド
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ共和国	TG	トーゴ
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	IT	イタリア	MW	モザンビーク	TR	トルコ
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	KE	ケニア	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CH	スイス	KG	キルギスタン	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CJ	コート・ジボアール	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	US	米国
CM	カメルーン	KR	韓国	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド	VN	ベトナム
CZ	チェコ共和国	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル	YU	ユーゴスラビア
DE	ドイツ	LK	スリランカ	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク						

## 明細書

## 芳香族ポリカーボネートの製造方法

## 技術分野

本発明は、芳香族ポリカーボネートの製造方法に関する。

更に詳細には、本発明は、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートの溶融混合物、及び芳香族ジヒドロキシ化合物をジアリールカーボネートと反応させることを包含するプロセスによって得られる溶融プレポリマーからなる群より選ばれる少なくとも1種の重合原料を、重合器においてエステル交換反応に付すことを包含し、その際、該重合原料が重合器において液状物の形で存在し、且つ重合器においてエステル交換されつつある該重合原料液状物が露呈表面を有する状態で反応させる、芳香族ポリカーボネートの製造方法において、該重合原料液状物のエステル交換反応を、該重合原料液状物の露呈表面の面積（ $m^2$ ）として定義される蒸発面積  $S$ （ $m^2$ ）と、該重合器中に存在する該重合原料液状物の容量  $V$ （ $m^3$ ）と、製造する芳香族ポリカーボネートの数平均分子量  $\overline{M}_n$  とが特定の関係を満足する反応条件下で行なうことを特徴とする方法に関する。本発明の方法を用いると、従来法において製造中に起き易かった着色がなく、また不純物も熱分解生成物もない耐熱性に優れた高品質の芳香族ポリ

カーボネートを、高い重合速度で製造できるだけでなく、非常に大きな攪拌動力を必要とすることなく、且つ製造のスケールアップが容易なので、工業的に有利である。

#### 従来技術

近年、芳香族ポリカーボネートは、耐熱性、耐衝撃性、透明性などに優れたエンジニアリングプラスチックとして、多くの分野において幅広く用いられている。この芳香族ポリカーボネートの製造方法については、従来種々の研究が行われ、その中で、芳香族ジヒドロキシ化合物、例えば 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、ビスフェノール A という。)とホスゲンとの界面重縮合法が工業化されている。

しかしながら、この界面重縮合法においては、有毒なホスゲンを使いなければならないこと、副生する塩化水素や塩化ナトリウム及び、溶媒として大量に用いる塩化メチレンなどの含塩素化合物により装置が腐食すること、ポリマー物性に悪影響を及ぼす塩化ナトリウムなどの不純物や残留塩化メチレンの分離が困難なことなどの問題があった。

一方、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとから、芳香族ポリカーボネートを製造する方法としては、例えば、ビスフェノール A とジフェニルカーボネートを溶融状態でエステル交換し、副生するフェノールを抜き出しなが

ら重合するエステル交換法が以前から知られている。エステル交換法は、界面重縮合法と異なり、溶媒を使用しないなどの利点がある一方、重合が進行すると共にポリマーの粘度が上昇し、副生するフェノールなどを効率よく系外に抜き出す事が困難になり、重合度を上げにくくなるという本質的な問題があった。

従来、芳香族ポリカーボネートをエステル交換法で製造するための重合器としては、種々の重合器が知られている。攪拌機を備えた縦型の攪拌槽型重合器を用いる方法は、一般に広く知られている。しかしながら、縦型の攪拌槽型重合器は小スケールでは容積効率が高く、シンプルであるという利点を有し、効率的に重合を進められるが、工業的規模では、上述したように重合の進行と共に副生するフェノールを効率的に系外に抜き出す事が困難となり、重合速度が極めて低くなるという問題を有している。

すなわち、大スケールの縦型の攪拌槽型重合器は、通常、蒸発面積に対する液容量の比率が小スケールの場合に比べて大きくなり、いわゆる液深が大きな状態となるために、攪拌槽の下部の圧力が高くなる。この場合、重合度を高めていくために真空度を高めていっても、攪拌槽の下部は液深があるために実質上高い圧力で重合される事になり、フェノール等は効率的に抜けにくくなるのである。

この問題を解決するため、高粘度状態のポリマーからフェ

ノール等を抜き出すための工夫が種々なされている。例えば日本国特公昭50-19600号公報（GB-1007302号に対応）では、ベント部を有するスクリー型重合器を用いる方法、日本国特公昭52-36159号公報では、嚙合型2軸押出機を用いる方法、また日本国特公昭53-5718号公報（米国特許第3,888,826号に対応）では、薄膜蒸発型反応器、例えばスクリー型蒸発器や遠心薄膜型蒸発器等を用いる方法が記載されており、さらに日本国特開平2-153923号公報では、遠心薄膜型蒸発装置と横型攪拌重合槽を組み合わせて用いる方法が具体的に開示されている。

これらの重合器の内、スクリー型蒸発器や横型攪拌槽等の横型重合器は、主に回転攪拌により表面更新性を極力高めることによって、フェノール等を効率的に抜き出そうとしたものである。例えば、日本国特公昭50-19600号公報では、「液状の反応混合物とガスないしは蒸気空間との間に比較的に大きく絶えず更新する相の境界が生じ、この事により液状の反応物から分離する気化性の反応生成物は極めて速やかに除去される」と記載され（同公報第1頁右欄第19～22行参照）、気液界面の表面更新の効果によりフェノール等を効果的に抜き出せる事が示唆されている。また日本国特公昭52-36159号公報では、表面更新効果がスクリー回転数、反応部のスクリー表面積、反応部のスクリー

総ピッチ数、原料供給量、及び反応部のスクリュースクリュー 1 ピッチ当たりの全有効体積の関数として定義され、その値が所定の範囲内にある事の重要性が指摘されている。しかしながら、これらの重合器では、表面更新性を高めるために、スクリュースクリューや攪拌軸等の回転攪拌動力を必要とするが、芳香族ポリカーボネートは特に分子量が高くなるに伴い粘度が著しく高くなるため、非常に大きな動力が必要となる。しかも、粘度が高い場合には、大きな動力を用いるとポリマーが大きなシェアーを受けるため分子鎖の切断が生じ、結果として分子量上昇速度は遅くなり、高分子量の芳香族ポリカーボネートを製造することはできない。また、大きなシェアーを受ける為にポリマーの着色が起きたり、耐熱性が低下する等、ポリマー品質にも重大な悪影響を及ぼしていた。さらに、工業的規模で実施する場合、攪拌軸の強度や動力の制限から装置の大きさが制限され、芳香族ポリカーボネートの生産量を容易に高められないというスケールアップ上の問題点も有していた。

一方、遠心薄膜型蒸発器に関しては、日本国特開平 2 - 1 5 3 9 2 3 号公報において、エステル交換反応の最終段階における重縮合反応器として遠心薄膜型蒸発器を用いる場合には、反応混合物の単位処理量当たりの蒸発表面積を大きくすることができるので、反応混合物の遠心薄膜型蒸発器における滞留時間を短くできるものの、生成するポリマーの一部は、回転軸、羽根、内部軸受けなどに付着して長い熱履歴を経る

ため、黒変した分解物がポリマーに混入するという問題点のあることが指摘されている。該公報ではこの問題を避けるため、エステル交換反応の最終段階でなく、中間段階で遠心薄膜型蒸発器を用いる方法が開示されている。しかし、遠心薄膜型蒸発器は蒸発器の内壁部分のみで薄膜を形成しているため重合器としての容積効率が極めて小さく、十分な反応時間を得ようとすればリアクターが大きくなりすぎ、工業的には好ましくないという別の問題も有していた。

上記したように、不純物や残留塩化メチレンの分離の問題のないエステル交換法により芳香族ポリカーボネートを製造する場合、堅型の攪拌槽型重合器、横型重合器、遠心薄膜型重合器等を用いた従来提案されている重合方式では、フェノールの抜き出し効率の悪さや、非常に大きな攪拌動力の必要性、シェアーによる分子鎖の切断とそれに伴う分子量上昇速度の低下やポリマーの着色、長い熱履歴を経たことによる熱分解物の生成とそのポリマーへの混入、容積効率の小ささ、スケールアップの難しさ等、様々な問題を有していた。

これらの先行技術の問題を同時に解決し、従来法において製造中に起き易かった着色がなく、また不純物も熱分解生成物もない耐熱性に優れた高品質の芳香族ポリカーボネートを、高い重合速度で製造できるだけでなく、非常に大きな攪拌動力を必要とすることなく、且つ製造のスケールアップが容易な工業的に好ましい製造方法が望まれている。



## 発明の概要

このような状況下、本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を進めた。その結果、意外にも、

芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートの溶融混合物、及び

芳香族ジヒドロキシ化合物をジアリールカーボネートと反応させることを包含するプロセスによって得られる溶融プレポリマー

からなる群より選ばれる少なくとも1種の重合原料を、重合器においてエステル交換反応に付すことを包含し、その際、該重合原料が重合器において液状物の形で存在し、且つ重合器においてエステル交換されつつある該重合原料液状物が露呈表面を有する状態で反応させる、芳香族ポリカーボネートの製造方法において、

該重合原料液状物のエステル交換反応を、下記式(1)を満足する反応条件下で行なうことにより上記目的を達成できる事を見いだした。

$$\log(S/V) \geq 2 \times 10^{-5} \times \overline{M}_n + 0.8 \quad (1)$$

但し、上記式(1)において：

Sは、該重合原料液状物の露呈表面の面積(m<sup>2</sup>)

として定義される蒸発面面積(m<sup>2</sup>)を表わし；

Vは、該重合器中に存在する該重合原料液状物の容量

( $\text{m}^3$ ) を表わし；そして

$\overline{M}_n$  は、製造する芳香族ポリカーボネートの数平均分子量を表わす。

この発見に基づき本発明は完成されるに至った。

従って、本発明の主要な目的は、上記の先行技術の問題を同時に解決し、着色がなく、また不純物や熱分解生成物の混入もない耐熱性に優れた高品質の芳香族ポリカーボネートを高い重合速度で製造できるだけでなく、非常に大きな攪拌動力を必要とすることなく、且つ製造のスケールアップが容易な工業的に好ましい製造方法を提供することにある。

本発明の上記及びその他の諸目的、諸特徴及び諸利益は、以下の添付の図面を参照して述べる詳細な説明及び特許請求の範囲の記載から明らかになる。

#### 図面の簡単な説明

添付の図面において：

図 1 (a) は、本発明の重合方法の 1 つの方式を示す概略図であって、本発明の方法を定義するために用いられている要件の 1 つである蒸発面面積  $S$  ( $\text{m}^2$ ) を説明するためのものであり；

図 1 (b) は、図 1 (a) の方式における蒸発面面積  $S$  ( $\text{m}^2$ ) の定義方法を示す概略図であり；

図 2 (a) は、本発明の重合方法の他の方式を示す概略図

であって、本発明の方法を定義するために用いられている要件の1つである蒸発面面積  $S$  ( $\text{m}^2$ ) を説明するためのものであり；

図2 (b-1) は、図2 (a) の方式における蒸発面面積  $S$  ( $\text{m}^2$ ) の定義方法を示す1つの概略図であり；

図2 (b-2) は、図2 (a) の方式における蒸発面面積  $S$  ( $\text{m}^2$ ) の定義方法を示す他の概略図であり、図2 (b-1) に示す重合器を上から見たものであり；

図3 (a) は、本発明の方法に用いることのできる重合器の1例を示す概略断面図であり；

図3 (b) は、図3 (a) のⅢ (b) - Ⅲ (b) 線に沿った断面図であり；

図4 (a) は、本発明の方法に用いることのできる重合器の他の1例を示す概略断面図であり；

図4 (b) は、図4 (a) のⅣ (b) - Ⅳ (b) 線に沿った拡大断面図であり；

図5 は、本発明の方法に用いることのできる重合器の更に他の1例を示す概略断面図であり；

図6 (a) は、本発明の方法に用いることのできる重合器の更に他の1例を示す概略断面図であり；

図6 (b) は、図6 (a) のⅥ (b) - Ⅵ (b) 線に沿った断面図であり；

図7 (a) は、本発明の重合方法の更に他の方式を示す概

略断面図であって、本発明の方法を定義するために用いられている要件の1つである蒸発面面積  $S$  ( $m^2$ ) を説明するためのものであり；そして

図7(b)は、図7(a)の方式における蒸発面面積  $S$  ( $m^2$ ) の定義方法を示す概略断面図である。

#### 符号の説明

1. 重合器
2. 攪拌機
3. 重合原料 (polymerizable material)
4. 水平液面 (蒸発面) 又は流下液面 (蒸発面)
5. 原料供給口
6. 分配板
7. 平板状ガイド
- 7 A. 円柱状ガイド
- 7 B. 円錐状ガイド
- 7 C. 円筒チューブ状ガイド
8. ガス供給口
9. ベント
10. 排出口
11. シェル部 (熱媒で満たされる空間)
12. 熱媒供給口
13. 熱媒排出口

## 発明の詳細な説明

本発明によれば、

芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートの溶融混合物、及び

芳香族ジヒドロキシ化合物をジアリールカーボネートと反応させることを包含するプロセスによって得られる溶融プレポリマー

からなる群より選ばれる少なくとも1種の重合原料を、重合器においてエステル交換反応に付すことを包含し、その際、該重合原料が重合器において液状物の形で存在し、且つ重合器においてエステル交換されつつある該重合原料液状物が露呈表面を有する状態で反応させる、芳香族ポリカーボネートの製造方法において、

該重合原料液状物のエステル交換反応を、下記式(1)を満足する反応条件下で行なうことを特徴とする方法が提供される。

$$\log(S/V) \geq 2 \times 10^{-5} \times \overline{M}_n + 0.8 \quad (1)$$

但し、上記式(1)において：

Sは、該重合原料液状物の露呈表面の面積 ( $m^2$ )

として定義される蒸発面面積 ( $m^2$ ) を表わし；

Vは、該重合器中に存在する該重合原料液状物の容量 ( $m^3$ ) を表わし；そして

$\overline{M}_n$  は、製造する芳香族ポリカーボネートの数平均分

子量を表わす。

次に、本発明の理解を容易にするために、まず本発明の基本的特徴及び好ましい諸態様を列挙する。

1. 芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートの溶融混合物、及び

芳香族ジヒドロキシ化合物をジアリールカーボネートと反応させることを包含するプロセスによって得られる溶融プレポリマー

からなる群より選ばれる少なくとも1種の重合原料を、重合器においてエステル交換反応に付すことを包含し、その際、該重合原料が重合器において液状物の形で存在し、且つ重合器においてエステル交換されつつある該重合原料液状物が露呈表面を有する状態で反応させる、芳香族ポリカーボネートの製造方法において、

該重合原料液状物のエステル交換反応を、下記式(1)を満足する反応条件下で行なうことを特徴とする方法。

$$\lg(S/V) \geq 2 \times 10^{-5} \times \overline{M}_n + 0.8 \quad (1)$$

但し、上記式(1)において：

Sは、該重合原料液状物の露呈表面の面積(m<sup>2</sup>)

として定義される蒸発面面積(m<sup>2</sup>)を表わし；

Vは、該重合器中に存在する該重合原料液状物の容量(m<sup>3</sup>)を表わし；そして

$\overline{M}_n$ は、製造する芳香族ポリカーボネートの数平均分

子量を表わす。

2. 該重合器の内壁と該重合器中に設けられたガイドとからなる群から選ばれる少なくとも1種の固形状物体の表面に沿って、該重合原料液状物を接触落下させる濡らし落下方式によって、該重合原料液状物のエステル交換反応を行うことを特徴とする前項1に記載の方法。

3. 該重合原料液状物の容量Vが重合器の内容積の5%以上であることを特徴とする前項1又は2に記載の方法。

4. 該重合原料液状物の蒸発面面積S (m<sup>2</sup>) が下記式(2)を満足することを特徴とする前項1～3のいずれかに記載の方法。

$$S \geq 0.03Q \quad (2)$$

但し、上記式(2)において、Qは芳香族ポリカーボネートの生産速度(kg/hr)を表わす。

5. 該芳香族ポリカーボネートの生産速度Qが1kg/hr以上であることを特徴とする前項4に記載の方法。

従来、副生物であるフェノール等をエステル交換反応系から効率的に抜き出して芳香族ポリカーボネートを製造しようとする場合、前述した横型重合器の如く非常に大きな動力による回転攪拌により表面更新性を高める試みがなされてきた。しかしながら、驚くべき事に本発明の上記の式(1)の関係を満足する反応条件を達成して維持するのに適した重合器を用いて重合すれば、非常に大きな動力による回転攪拌が必要

でなく、高い重合速度で、着色も不純物もない耐熱性に優れた高品質の芳香族ポリカーボネートを製造できる事も明らかになった。このことも本発明の大きな特徴である。

本発明において、芳香族ジヒドロキシ化合物とは、次式で示される化合物である。



(式中、Arは2価の芳香族基を表す。)

2価の芳香族基Arは、好ましくは例えば、次式で示されるものである。



(式中、Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>は、各々独立にそれぞれ炭素数5～70を有する2価の炭素環式又は複素環式芳香族基を表し、Yは炭素数1～30を有する2価のアルカン基を表す。)

2価の芳香族基Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>において、1つ以上の水素原子が、反応に悪影響を及ぼさない他の置換基、例えば、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基などによって置換されたものであっても良い。

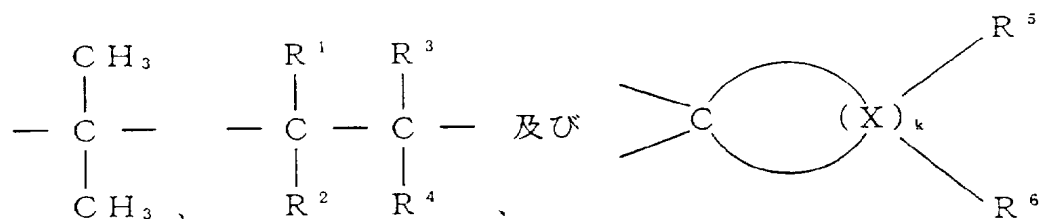
複素環式芳香族基の好ましい具体例としては、1ないし複数の環形成窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を有する芳香族基を挙げる事ができる。

2価の芳香族基Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>は、例えば、置換又は非置換



のフェニレン、置換又は非置換のビフェニレン、置換または非置換のピリジレンなどの基を表す。ここでの置換基は前述のとおりである。

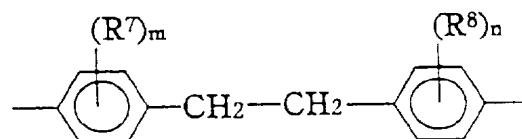
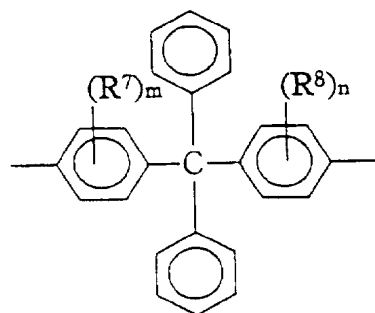
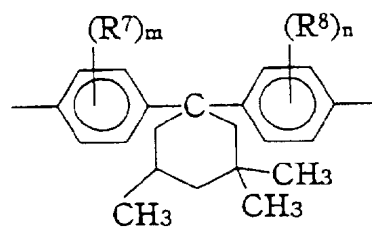
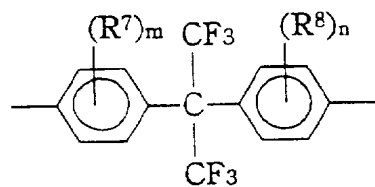
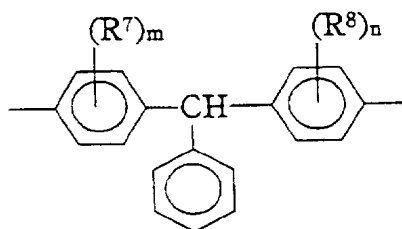
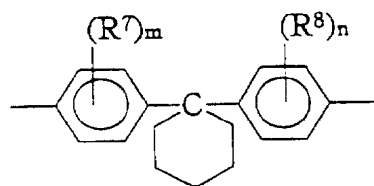
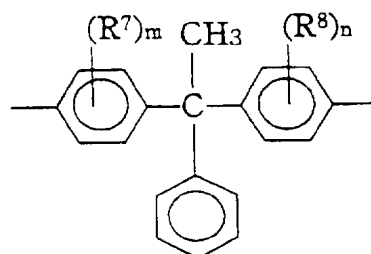
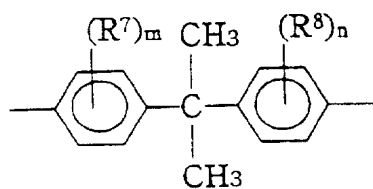
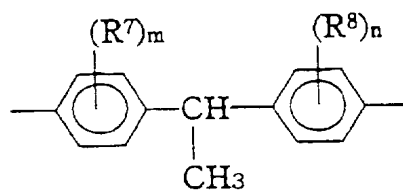
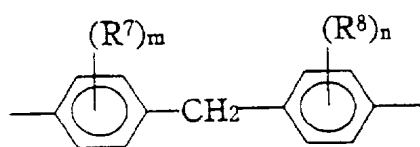
2 価のアルカン基 Y は、例えば、下記式で示される有機基である。



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は、各々独立に水素、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基、環構成炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキル基、環構成炭素数 5 ～ 10 の炭素環式芳香族基、炭素数 6 ～ 10 の炭素環式アラルキル基を表す。 $k$  は 3 ～ 11 の整数を表し、 $\text{R}^5$  および  $\text{R}^6$  は、各 X について個々に選択され、お互いに独立に、水素または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を表し、X は炭素を表す。また、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  において、一つ以上の水素原子が反応に悪影響を及ぼさない範囲で他の置換基、例えばハロゲン原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基等によって置換されたものであっても良い。)

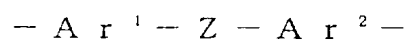
このような 2 価の芳香族基 Ar としては、例えば、下記式

で示されるものが挙げられる。



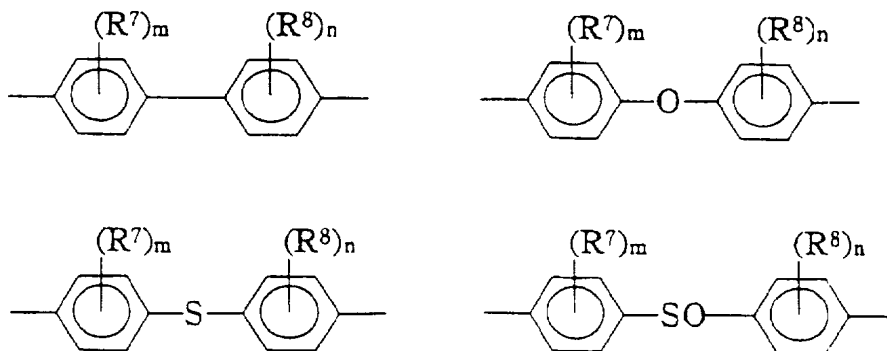
(式中、 $R^7$ 、 $R^8$ は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、環構成炭素数5～10のシクロアルキル基またはフェニル基であって、 $m$ および $n$ は1～4の整数で、 $m$ が2～4の場合には各 $R^7$ はそれぞれ同一でも異なるものであってもよいし、 $n$ が2～4の場合には各 $R^8$ はそれぞれ同一でも異なるものであってもよい。)

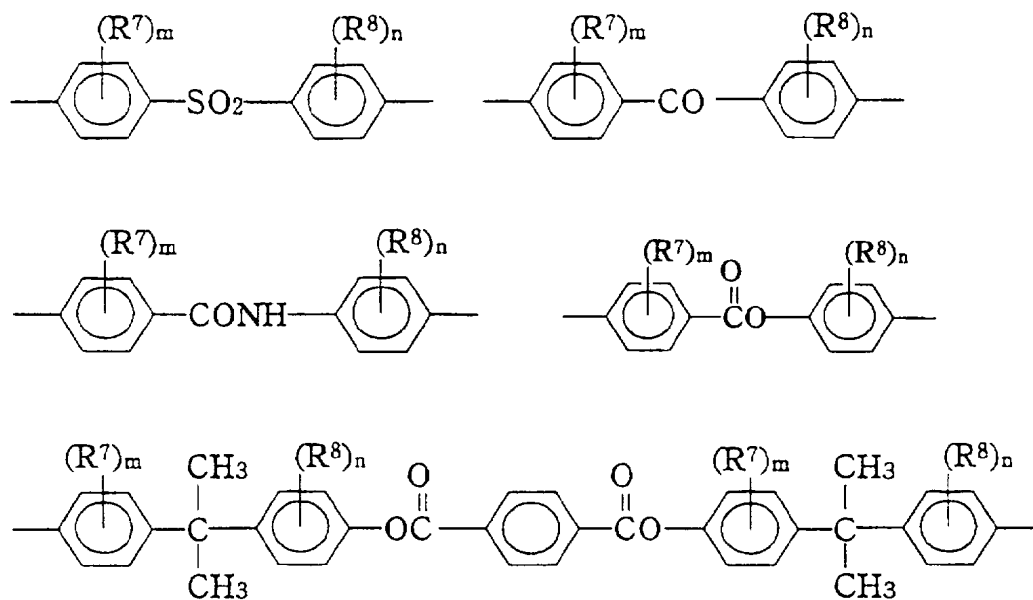
さらに、2価の芳香族基 $A_r$ は、次式で示されるものであっても良い。



(式中、 $A_r^1$ 、 $A_r^2$ は前述の通りで、 $Z$ は単結合又は—O—、—CO—、—S—、—SO<sub>2</sub>—、—SO—、—COO—、—CON( $R^1$ )—などの2価の基を表す。ただし、 $R^1$ は前述のとおりである。)

このような2価の芳香族基 $A_r$ としては、例えば、下記式で示されるものが挙げられる。

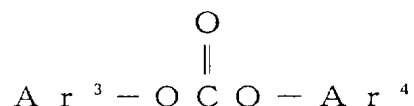




(式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $m$ および $n$ は、前述のとおりである。)

本発明で用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物は、単一種類でも2種類以上でもかまわない。芳香族ジヒドロキシ化合物の代表的な例としてはビスフェノールAが挙げられる。

本発明で用いられるジアリールカーボネートは、下記式で表される。

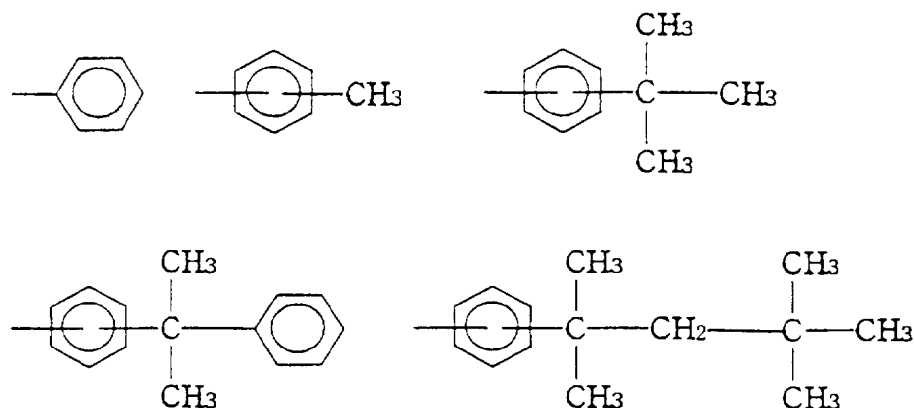


(式中、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ はそれぞれ1価の芳香族基を表す。)

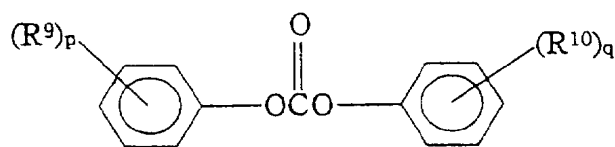
$\text{Ar}^3$ 及び $\text{Ar}^4$ は、1価の炭素環式又は複素環式芳香族基を表すが、この $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ において、1つ以上の水素原子が、反応に悪影響を及ぼさない他の置換基、例えば、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基などによって置換されたものであっても良い。 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ は同じものであっても良いし、異なるものであっても良い。

1価の芳香族基 $\text{Ar}^3$ 及び $\text{Ar}^4$ の代表例としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ピリジル基を挙げる事ができる。これらは、上述の1種以上の置換基で置換されたものでも良い。

好ましい $\text{Ar}^3$ 及び $\text{Ar}^4$ としては、それぞれ例えば、下記式で表わされるものなどが挙げられる。



ジアリールカーボネートの代表的な例としては、下記式で示される置換または非置換のジフェニルカーボネート化合物を挙げる事ができる。



(式中、 $R^9$  及び  $R^{10}$  は、各々独立に水素原子、炭素数 1 ～ 10 を有するアルキル基、炭素数 1 ～ 10 を有するアルコキシ基、環構成炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキル基又はフェニル基を示し、 $p$  及び  $q$  は 1 ～ 5 の整数で、 $p$  が 2 以上の場合には、各  $R^9$  はそれぞれ異なるものであっても良いし、 $q$  が 2 以上の場合には、各  $R^{10}$  は、それぞれ異なるものであっても良い。)

このジアリールカーボネート類の中でも、非置換のジフェニルカーボネート及び、ジトリルカーボネートやジ-*t*-ブ

チルフェニルカーボネートのような低級アルキル置換ジフェニルカーボネートなどの対称型ジアリールカーボネートが好ましいが、特にもっとも簡単な構造のジアリールカーボネートであるジフェニルカーボネートが好適である。

これらのジアリールカーボネート類は単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの使用割合（仕込比率）は、用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートの種類や、重合温度その他の重合条件によって異なるが、ジアリールカーボネートは芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、通常0.9～2.5モル、好ましくは0.95～2.0モル、より好ましくは0.98～1.5モルの割合で用いられる。

本発明の方法で得られる芳香族ポリカーボネートの数平均分子量は、通常500～100,000の範囲であり、好ましくは2,000～30,000の範囲である。

上記のように、本発明の方法においては、原料として、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートの熔融混合物、及び芳香族ジヒドロキシ化合物をジアリールカーボネートと反応させることを包含するプロセスによって得られる熔融プレポリマーから成る群より選ばれる少なくとも1種の重合原料（polymerizable material）を用いる。尚、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートの混合物を加



熱溶解させるだけでもある程度重合反応が進むので、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートの溶解混合物は、実質的には溶解プレポリマーである。このような意味で、以下しばしば、重合原料を「プレポリマー」と称する。また、該プレポリマーが本発明の方法により重合度が高められつつある場合のプレポリマーを、以下単に「ポリマー」と称することがある。

本発明の方法における重合原料としての溶解プレポリマーは、公知のいかなる重合方法によって得られたものでも構わない。

本発明において、蒸発面面積  $S$  ( $m^2$ ) とは、重合器内のポリマー液相と気相との界面の面積を表わす指標であって、重合原料液状物の露呈表面の面積と定義される。通常、気液界面は攪拌や発泡等により波立った複雑な形態となっており、その面積の正確な定量は困難であるが、本発明では、液状ポリマーが攪拌や発泡のない静止状態にあるとして、その露呈表面の面積即ち蒸発面面積  $S$  ( $m^2$ ) を求める。

次に、本発明の蒸発面面積  $S$  ( $m^2$ ) の求め方について具体的に説明する。

まず、本発明の方法においては、重合器内のポリマーが、攪拌や発泡により波立った状態にある場合でも、攪拌や発泡のない静止状態の水平液面または流下液面を想定し、その水平液面または流下液面の面積 ( $m^2$ ) を蒸発面面積  $S$  ( $m^2$ )

と定義する。

また、反応を、濡らし落下方式で行なう場合は、重合器内のポリマーが重合器の内壁面やガイドのガイド壁面という固形物体表面の1部又は全部の面〔以下、屢々「ポリマー流下壁面（polymer-flowing wall surface）」と称す〕に沿って流下するが、該ポリマー流下壁面に均一の厚みで該壁面の形状と合同又は相似（例えば、高粘度の液状ポリマーがワイヤーを流下する場合には、流下ポリマーの周辺形状はワイヤーの周辺より大で相似形となる）の形状の流下液面（flowing liquid surface）、すなわちポリマー流下壁面が平面ならば平面、円柱状ならば円柱状の流下液面の面積（ $m^2$ ）が流下液状ポリマーの蒸発面面積  $S$ （ $m^2$ ）となる。ただし、ポリマー流下壁面の面積から流下液面の表面積（流下液状ポリマーの蒸発面面積）を直接求める場合には、ポリマー流下壁面の数100  $\mu m$  オーダーまでの凹凸は無視し、平滑な表面であるものとする。また、ポリマー流下壁面を流下する際、ポリマーは広がることなく、流下開始部と同じ流下幅で流下するものとして流下液面の面積（流下液状ポリマーの蒸発面面積）

（ $m^2$ ）は求められる。例えば、円筒状重合器の上部側面のプレポリマー供給口から供給されたプレポリマーは、供給口から出る時と同じ幅で重合器内壁面に沿って重合器下部に落下するものとして流下液面の面積（流下液状ポリマーの蒸発

面面積) ( $\text{m}^2$ ) は求められる。尚、供給口から出る時のプレポリマーの幅は、プレポリマーの粘度、供給速度及び供給口の設計条件によって決まる。重合器内を、壁面やガイドのガイド壁面に沿わずに糸状や液滴状に落下している場合は、その気液界面は本発明の蒸発面面積  $S$  ( $\text{m}^2$ ) には含まないものとし、又、ポリマーが、重合原料液状物がガイドや重合器内壁面のいずれにも接触せずに落下する部分がある場合、その部分の露呈表面の面積は、本発明にいう蒸発面面積には含まれない。複数のガイドの流下液面が存在する場合、本発明における流下液状ポリマーの蒸発面面積  $S$  ( $\text{m}^2$ ) は、それぞれの流下液状ポリマーの蒸発面面積  $S$  ( $\text{m}^2$ ) の総和とする。

なお、重合器内のボトムに溜った液状ポリマーが存在する場合にはその水平液面面積を上記の流下液状ポリマー液面面積に加えた面積が本発明における蒸発面面積  $S$  ( $\text{m}^2$ ) である。

また、本発明の定義に従って蒸発面面積を求める際、一つの流下液面が、他のポリマー流下壁面に存在するポリマー等の存在などによって、気相部との接触面にならない場合は、気相部と接触しない流下液面の面積は蒸発面面積  $S$  ( $\text{m}^2$ ) に含まないものとする。

本発明における液容量  $V$  ( $\text{m}^3$ ) とは、重合器内で実質的に重合に関与するポリマーの容量を表す。リアクターに付属

する移送や一時的な液だめのための配管等内のポリマー容量は、本発明における液容量  $V$  ( $\text{m}^3$ ) には含まれない。

以下に、図面を用いて本発明における蒸発面面積  $S$  ( $\text{m}^2$ ) と液容量  $V$  ( $\text{m}^3$ ) の測定法の具体例を説明する。

図 1 (a) は、堅型攪拌槽における重合の状態の概略図であり、液容量  $V$  ( $\text{m}^3$ ) のプレポリマーが原料供給口 5 から系状に供給されながら、攪拌され、攪拌と発泡によって波状の複雑な気液界面を形成している状態を表している。図 1

(b) は、図 1 (a) の液容量  $V$  ( $\text{m}^3$ ) のまま攪拌及び発泡が無く気液界面 4 を平面としたときの状態である。本発明においては、図 1 (b) の状態として求めた水平液面 4 の面積が本発明における蒸発面面積  $S$  ( $\text{m}^2$ ) である。

液容量  $V$  ( $\text{m}^3$ ) は、重合を連続的に実施する場合、重合器に供給したプレポリマーの重量から、重合器から抜き出したポリマーや、副生する芳香族モノヒドロキシ化合物などの蒸発物、及び配管中のプレポリマー等の重量を差し引くことにより重合器内の液重量を求め、これをその重合温度での液比重から容量に換算することによって測定できる。〔該蒸発物には、芳香族モノヒドロキシ化合物の他に、重合条件等によっても異なるが少量のジアリールカーボネートや芳香族ジヒドロキシ化合物、更には極めて低分子量のプレポリマー（オリゴマー）等が含まれる場合もある。〕蒸発する芳香族モノヒドロキシ化合物等の重量は、重合器のベントから留出

する芳香族モノヒドロキシ化合物等を全量凝縮させ、凝縮物の重量を測定することによって求められる。本発明における重合温度においては、液比重は $1,100\text{ kg/m}^3$ であるものとする。また、バッチ的に重合する場合も、重合器に供給したプレポリマーの重量から、蒸発する副生する芳香族モノヒドロキシ化合物、及び配管中のプレポリマー等の重量を差し引くことにより重合器内の液重量を求め、これをその重合温度での液比重（ $1,100\text{ kg/m}^3$ ）から容量に換算することによって測定できる。

図2（a）は、円筒状の重合器内をプレポリマーが濡れ壁状に落下しながら重合している状態を表している。図2（b-1）、図2（b-2）は、図2（a）に示す液容量のまま表面が波状ではなく壁面に均一な厚みで存在して断面円弧状の流下液面4を形成したときを想定した時の状態である。本発明においては、図2（b-1）、図2（b-2）の状態として求めた断面円弧状の流下液面4の面積が本発明における蒸発面面積 $S\text{ (m}^2\text{)}$ である。図2（b-2）において、流下液面4に対してほぼ垂直な、液の厚さ方向の側面は、壁面と合同形又は相似形の面ではないので本発明の蒸発面面積 $S\text{ (m}^2\text{)}$ には含まれない。なお、図2（b-2）に示したように、原料供給口から重合器に供給されたプレポリマーは、重合器壁面を壁面の周方向に広がることなく、供給口から出た時の幅のままで落下しているものとする。

液容量  $V$  ( $\text{m}^3$ ) は、重合を連続的に実施する場合、重合器に供給したプレポリマー重量から、重合器から抜き出したポリマーや、副生する芳香族モノヒドロキシ化合物などの蒸発物、及び配管中のプレポリマー等の重量を差し引くことにより重合器内の液重量を求め、これをその重合温度での液比重から容量に換算することによって測定できる。また、バッチ的に重合する場合も、重合器に供給したプレポリマー重量から、蒸発する芳香族モノヒドロキシ化合物及び配管中のプレポリマー等の重量を差し引くことにより重合器内の液重量を求め、これをその重合温度での液比重 ( $1, 100 \text{ kg} / \text{m}^3$ ) から容量に換算することによって測定できる。

図 7 (a) は、重合器内をポリマーが二本の円柱状ガイドに沿って隣接する円柱状ガイド上のポリマーと接触して図示するような断面形状で落下しながら重合している状態の水平断面の概略図である。図 7 (b) は、図 7 (a) の液容量のまま、波状表面ではなく、二本円柱状ポリマーが重なり合って流下液面 4 を形成している状態を想定した図を示す。図 7 (b) の破線部は、気相と接触していないので、本発明の蒸発面面積  $S$  ( $\text{m}^2$ ) には含まれない。図 7 (b) の実線部の流下液面 4 の面積が本発明における蒸発面面積  $S$  ( $\text{m}^2$ ) とする。

本発明においては、蒸発面面積  $S$  ( $\text{m}^2$ )、液容量  $V$  ( $\text{m}^3$ )、製造する芳香族ポリカーボネートの数平均分子量  $\overline{M}_n$  の各

数値が、下記式（１）；

$$\log(S/V) \geq 2 \times 10^{-5} \times \overline{M}_n + 0.8 \quad (1)$$

の関係を満足する条件下で重合する。ただし、式（１）は、蒸発面面積  $S$  ( $m^2$ ) 及び液容量  $V$  ( $m^3$ ) を上記単位で表した場合にのみ成立する。式（１）は、本発明者等が  $S/V$  の異なる種々の重合条件で、種々の数平均分子量の芳香族ポリカーボネートを製造した結果得られた経験式である。 $S/V$  が式（１）の範囲をはずれた場合には、着色や熱分解物の生成がなく耐熱性に優れた高品質な芳香族ポリカーボネートを高い重合速度で製造することは困難になる。

本発明の式（１）の関係を満足する反応条件を達成して維持することのできる重合器であれば、その形式について特に制限はないが、ガイドに沿ってポリマーを流下せしめて重合を進行させる重合器を用いることは、特に好ましい方法である。そのガイドが複数のガイドである場合にはさらに好ましい。ガイドとしては、平板状、円柱状、円錐状、鎖状等種々の形状のものが可能である。ガイドが中空になっており、ガイドの外側にポリマーを落下させながら重合し、中空部に加熱媒体を入れる方法や、ガイドの中空部の内壁面に沿ってポリマーを落下させながら重合し、ガイドの外側に加熱媒体を入れる方法等も可能である。

本発明によって芳香族ポリカーボネートを製造する際、本

発明の式（１）の関係を満足する反応条件を達成して維持することのできる重合器は１器用いても良いし、又は２器以上組み合わせて用いても構わない。また、本発明の要件を満足する反応条件を達成して維持することのできる重合器と他の重合器を組み合わせて芳香族ポリカーボネートを製造することも可能である。本発明の方法は、用いる重合原料が比較的高粘度を有する場合（具体的には数平均分子量が約１，５００以上である場合）、特に有用である。従って、例えば、重合の初期に芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートから縦型攪拌槽を用いて重合して数平均分子量約１，５００のプレポリマーを製造し、そのプレポリマーを本発明の条件を満足する重合器を用いて重合する方法等は、本発明の好ましい態様の一つである。

図３（ａ）及び（ｂ）、図４（ａ）及び（ｂ）、図５、図６（ａ）及び（ｂ）により、本発明で用いることのできる重合器の具体例を説明するが、本発明で用いることのできる重合器が、これらの具体例に限定されるものではない。



図3 (a) と (b) は、複数の平板状ガイド7を備え、この平板状ガイド7に沿ってポリマー3を落下させながら重合させるタイプの重合器1を示し、図3 (a) は、その概略垂直断面図であって、平板状ガイドの長手厚み方向の断面を示し、図3 (b) は図3 (a) の線Ⅲ (b) - Ⅲ (b) に沿った断面図である。原料供給口5から導入されたプレポリマー3は孔のある分配板6で複数の平板状ガイド7に分配される。平板状ガイド7の両面に沿って落下するプレポリマー3からは、蒸発面4より副生物である芳香族モノヒドロキシ化合物等が蒸発する。重合器内部は減圧下にコントロールされており、芳香族モノヒドロキシ化合物等や、必要に応じてガス供給口8から供給される不活性ガスなどは、ベント口9より排出される。落下する間に重合度の高められたポリマーは、排出口10より排出される。重合器内の液容量 $V$  ( $m^3$ ) と蒸発面の面積 $S$  ( $m^2$ ) は、排出されるポリマーの数平均分子量 $\overline{M}_n$  に対して式(1)の関係を満足していることが必要である。排出されたポリマーを再び原料供給口5に供給して更に分子量を高めることも可能である。重合はバッチ方式でも連続方式でも可能である。バッチ方式で行う場合には、排出されたポリマーを繰り返し原料供給口5に供給しながら重合する事も可能である。連続方式としては、原料供給口5に連続的にプレポリマーを供給し、排出口10より重合度の高められたポリマーを連続的に抜き出す方式や、新たなプレポリ

## 3 2

マーを連続的に原料供給口 5 に供給し、排出されたポリマーの一部を連続的に抜き出し、残りのポリマーを再び原料供給口 5 から新たなプレポリマーと共に連続的に供給する方式等が挙げられる。なお、重合器は、ジャケットまたはヒーター等（図示されていない）により加熱され、かつ保温されている。尚、ガイド 7 は、例えば、分配板 6 に固定したり、重合器の上部内壁から吊り下げたワイヤなどに固定することができる。

この方式の重合器は、平板状ガイドの面積を大きくしたり、平板状ガイドの数を増すことで容易に芳香族ポリカーボネートの生産量を高めスケールアップすることが可能であり、工業的に実施する際有利である。

図 4（a）と図 4（b）は、複数の円柱状ガイド 7 A を備え、この円柱状ガイド 7 A に沿ってポリマー 3 を落下させながら重合させるタイプの重合器 1 を示し、図 4（a）はその概略垂直断面図であり、図 4（b）は図 4（a）の線 IV（b）-IV（b）に沿った断面図である。原料供給口 5 から導入されたプレポリマー 3 は孔のある分配板 6 で複数の円柱状ガイド 7 A に分配される。円柱状ガイド 7 A に沿って落下するプレポリマー 3 からは、蒸発面 4 より副生物である芳香族モノヒドロキシ化合物等が蒸発する。重合器内部は減圧下にコントロールされており、芳香族モノヒドロキシ化合物等や、必要に応じてガス供給口 8 から供給される不活性ガスなどは、

## 3 3

ベントロ 9 より排出される。落下する間に重合度の高められたポリマーは、排出口 10 より排出される。重合器内の液容量  $V$  ( $\text{m}^3$ ) と蒸発面の面積  $S$  ( $\text{m}^2$ ) は、排出されるポリマーの数平均分子量  $\overline{M}_n$  に対して式 (1) の関係を満足していることが必要である。排出されたポリマーを再び原料供給口 5 に供給して更に分子量を高めることも可能である。重合はバッチ方式でも連続方式でも可能である。バッチ方式で行う場合には、排出されたポリマーを繰り返し原料供給口 5 に供給しながら重合する事も可能である。連続方式としては、原料供給口 5 に連続的にプレポリマーを供給し、排出口 10 より重合度の高められたポリマーを連続的に抜き出す方式や、新たなプレポリマーを連続的に原料供給口 5 に供給し、排出されたポリマーの一部を連続的に抜き出し、残りのポリマーを再び原料供給口 5 から新たなプレポリマーと共に連続的に供給する方式等が挙げられる。なお、重合器は、ジャケットまたはヒーター等（図示されていない）により加熱され、かつ保温されている。尚、ガイド 7 A は、例えば、分配板 6 に固定したり、重合器の上部内壁から吊り下げたワイヤなどに固定することができる。

この方式の重合器は、円柱状ガイドの数を増すことで容易に芳香族ポリカーボネートの生産量を高めスケールアップすることが可能であり、工業的に実施する際有利である。

図 5 は、複数の円錐状ガイド 7 B を備え、この円錐状ガイ

ド 7 B に沿ってポリマー 3 を落下させながら重合させるタイプの重合器 1 の概略垂直断面図である。原料供給口 5 から導入されたプレポリマー 3 は、まず最上部の円錐状ガイドに沿って落下し、次に 2 段目の円錐状ガイドに沿って落下し、次第に下方の円錐状ガイドに移行して重合器ボトムに達する。落下するプレポリマー 3 からは、蒸発面 4 より副生物である芳香族モノヒドロキシ化合物等が蒸発する。重合器内部は減圧下にコントロールされており、芳香族モノヒドロキシ化合物等や、必要に応じてガス供給口 8 から供給される不活性ガスなどは、ベント口 9 より排出される。落下する間に重合度の高められたポリマーは、排出口 10 より排出される。重合器内の液容量  $V$  ( $\text{m}^3$ ) と蒸発面の面積  $S$  ( $\text{m}^2$ ) は、排出されるポリマーの数平均分子量  $\overline{M}_n$  に対して式 (1) の関係を満足していることが必要である。但し、この態様の場合、或る円錐状ガイドから次の段の円錐状ガイドへ移る際に、ポリマーは円錐状ガイドのガイド部に接触しないで自由落下により流下する部分があるが、その部分の露呈表面の面積は本発明において規定される蒸発面面積には含まれない。排出されたポリマーを再び原料供給口 5 に供給して更に分子量を高めることも可能である。重合はバッチ方式でも連続方式でも可能である。バッチ方式で行う場合には、排出されたポリマーを繰り返し原料供給口 5 に供給しながら重合する事も可能である。連続方式としては、原料供給口 5 に連続的にプレポリ

マーを供給し、排出口10より重合度の高められたポリマーを連続的に抜き出す方式や、新たなプレポリマーを連続的に原料供給口5に供給し、排出されたポリマーの一部を連続的に抜き出し、残りのポリマーを再び原料供給口5から新たなプレポリマーと共に連続的に供給する方式等が挙げられる。なお、重合器は、ジャケットまたはヒーター等（図示されていない）により加熱され、かつ保温されている。図5に示す円錐状ガイド7Bのうち、重合器中央部に示される傘状のものは、例えば、重合器内壁面から出たロッドに固定したり、重合器の上部内壁から吊り下げたワイヤなどに固定したりすることができる。

この方式の重合器は、円錐状ガイド7Bの面積を大きくすることで容易に芳香族ポリカーボネートの生産量を高めスケールアップすることが可能であり、工業的に実施する際有利である。

図6(a)と図6(b)は、複数の円筒チューブ状ガイド7Cを備え、この円筒チューブ状ガイド7Cの内壁面に沿ってポリマー3を落下させながら重合させるタイプの重合器1を示し、図6(a)はその概略垂直断面図であり、図6(b)は図6(a)の線VI(b)－VI(b)に沿った断面図である。原料供給口5から導入されたプレポリマー3はオーバーフローにより複数の円筒チューブ状ガイド7C（シェル部11の上下の壁面に固定されている）に分配される。円筒チューブ

状ガイド 7 C の内壁面に沿って落下するプレポリマー 3 からは、円筒チューブ状ガイド 7 C 内の蒸発面 4 より副生物である芳香族モノヒドロキシ化合物等が蒸発する。重合器内部は減圧下にコントロールされており、芳香族モノヒドロキシ化合物等や、必要に応じてガス供給口 8 から供給される不活性ガスなどは、ベント口 9 より排出される。落下する間に重合度の高められたポリマーは、排出口 10 より排出される。重合器内の液容量  $V$  ( $\text{m}^3$ ) と蒸発面の面積  $S$  ( $\text{m}^2$ ) は、排出されるポリマーの数平均分子量  $\overline{M}_n$  に対して式 (1) の関係を満足していることが必要である。排出されたポリマーを再び原料供給口 5 に供給して更に分子量を高めることも可能である。重合はバッチ方式でも連続方式でも可能である。バッチ方式で行う場合には、排出されたポリマーを繰り返し原料供給口 5 に供給しながら重合する事も可能である。連続方式としては、原料供給口 5 に連続的にプレポリマーを供給し、排出口 10 より重合度の高められたポリマーを連続的に抜き出す方式や、新たなプレポリマーを連続的に原料供給口 5 に供給し、排出されたポリマーの一部を連続的に抜き出し、残りのポリマーを再び原料供給口 5 から新たなプレポリマーと共に連続的に供給する方式等が挙げられる。なお、円筒チューブ状ガイド 7 C の外側の空間であるシェル部 11 は熱媒により加熱されており、熱媒供給口 12 より供給された熱媒は、熱媒排出口 13 より排出される。尚、熱媒としては、公知の

ものを用いることができる。例えば、熱交換器ハンドブック、109～110頁（熱交換器ハンドブック編集委員会編、日刊工業新聞社発行、第5版）記載の種々の加熱媒体、具体例としては加熱スチームや溶融塩、SK-OIL #260、SK-OIL #240、SK-OIL #170等を挙げることができる。

この方式の重合器は、円筒チューブ状ガイド7Cの数を増すことで容易に芳香族ポリカーボネートの生産量を高めスケールアップすることが可能であり、工業的に実施する際有利である。

本発明において、液容量Vは重合器の内容積の5%以上であることが好ましい。5%未満である場合、重合器の大きさが大きくなるため工業的に実施する際には好ましくない。

また本発明においては、蒸発面面積S（ $\text{m}^2$ ）の数値が、芳香族ポリカーボネートの生産速度Q（ $\text{kg}/\text{hr}$ ）の数値に対して、下記式（2）；

$$S \geq 0.03Q \quad (2)$$

の関係を満足する条件下で重合することが好ましい。ただし、式（2）は、蒸発面面積S（ $\text{m}^2$ ）と生産速度Q（ $\text{kg}/\text{hr}$ ）を上記単位で表した場合のみ成立する。蒸発面面積Sが式（2）を満足しない場合には、工業的規模で芳香族ポリカーボネートを製造しようとした場合、表面の更新を極めて効率的に行う必要が生じ、表面を更新しようとするポリマー

に大きなシェアーがかかることになるため、結果として着色等によりポリマー品質を損なうことになる。

本発明は、上述したように工業的規模で芳香族ポリカーボネートを製造する際に特に好ましい方法を提供するものである。本発明で製造する芳香族ポリカーボネートの生産速度Qに特に制限はないが、通常1 kg / h r 以上であり、より一般的には3 kg / h r 以上である。

本発明において、重合温度は、通常100～350℃、好ましくは150～290℃の温度の範囲で選ばれる。

反応の進行にともなって、芳香族モノヒドロキシ化合物が生成してくるが、これを反応系外へ除去する事によって反応速度が高められる。従って、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素や低級炭化水素ガスなど反応に悪影響を及ぼさない不活性なガスを導入して、生成してくる該芳香族モノヒドロキシ化合物をこれらのガスに同伴させて除去する方法や、減圧下に反応を行う方法などが好ましく用いられる。好ましい反応圧力は、製造する芳香族ポリカーボネートの種類や分子量、重合温度等によっても異なるが、例えばビスフェノールAとジフェニルカーボネートから芳香族ポリカーボネートを製造する場合、数平均分子量が1,000未満の範囲では、6,660 Pa (50 mm Hg) ～常圧の範囲が好ましく、数平均分子量が1,000～2,000の範囲では、400 Pa (3 mm Hg) ～6,660 Pa (50 mm Hg) の範



囲が好ましく、数平均分子量が2,000を超える範囲では、2,670 Pa (20 mm Hg) 以下、特に1,330 Pa (10 mm Hg) 以下が好ましく、更に267 Pa (2 mm Hg) 以下が好ましい。

減圧下で、かつ前述した不活性ガスを導入しながら反応を行う方法も好ましく用いられる。

エステル交換反応は、触媒を加えずに実施する事ができるが、重合速度を高めるため、必要に応じて触媒の存在下で行われる。重合触媒としては、この分野で用いられているものであれば特に制限はないが、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物類；水素化アルミニウムリチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素テトラメチルアンモニウムなどのホウ素やアルミニウムの水素化物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、第四級アンモニウム塩類；水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カルシウムなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属の水素化合物類；リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カルシウムメトキシドなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属のアルコキシド類；リチウムフェノキシド、ナトリウムフェノキシド、マグネシウムフェノキシド、 $\text{LiO}-\text{Ar}-\text{OLi}$ 、 $\text{NaO}-\text{Ar}-\text{ONa}$  (Arはアリール基) などのアルカリ金属及びアルカリ土類金属のアリーロキシド類；酢酸リチウム、酢

酸カルシウム、安息香酸ナトリウムなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属の有機酸塩類；酸化亜鉛、酢酸亜鉛、亜鉛フェノキシドなどの亜鉛化合物類；酸化ホウ素、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリフェニル、 $(R^1R^2R^3R^4)NB(R^1R^2R^3R^4)$ または $(R^1R^2R^3R^4)PB(R^1R^2R^3R^4)$ で表されるアンモニウムボレート類またはホスホニウムボレート類（ $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は前記の通り）などのホウ素の化合物類；酸化ケイ素、ケイ酸ナトリウム、テトラアルキルケイ素、テトラアリアルケイ素、ジフェニルーエチルーエトキシケイ素などのケイ素の化合物類；酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウム、ゲルマニウムエトキシド、ゲルマニウムフェノキシドなどのゲルマニウムの化合物類；酸化スズ、ジアルキルスズオキシド、ジアルキルスズカルボキシレート、酢酸スズ、エチルスズトリブトキシドなどのアルコキシ基またはアリーロキシ基と結合したスズ化合物、有機スズ化合物などのスズの化合物類；酸化鉛、酢酸鉛、炭酸鉛、塩基性炭酸塩、鉛及び有機鉛のアルコキシドまたはアリーロキシドなどの鉛の化合物；第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩、第四級アルソニウム塩などのオニウム化合物類；酸化アンチモン、酢酸アンチモンなどのアンチモンの化合物類；酢酸マンガン、炭酸マンガン、ホウ酸マンガンなどのマンガンの化合物類；酸化チタン、チタンのアルコキシドまたはアリーロキシドな

## 4 1

どのチタンの化合物類；酢酸ジルコニウム、酸化ジルコニウム、ジルコニウムのアルコキシド又はアリーロキシド、ジルコニウムアセチルアセトンなどのジルコニウムの化合物類などの触媒を挙げる事ができる。

触媒を用いる場合、これらの触媒は1種だけで用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。また、これらの触媒の使用量は、原料の芳香族ジヒドロキシ化合物に対して、通常 $10^{-8}$ ～1重量%、好ましくは $10^{-7}$ ～ $10^{-1}$ 重量%の範囲で選ばれる。

本発明の方法に用いられる重合器の材質に特に制限はないが、重合器の少なくとも内壁面を構成する材質は、通常ステンレススチールやニッケル、ガラス等から選ばれる。

本発明において用いられるガイドの材質には特に制限はないが、好ましい材質の例としては、金属、ガラス、セラミックなどが挙げられる。金属の例としては、ステンレススチール、カーボンスチール、ニッケル、チタン、クロム、又はハステロイなどの合金を挙げる事ができる。

発明を実施するための最良の形態

以下実施例及び比較例によって、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

なお、分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定し、標準ポリスチレンを用いて得たキャリブレーションカーブを用いて得た数平均分子量（以下、 $\overline{M}_n$ と略す。）である。

カラーは、CIE LAB法により試験片（厚み3.2mm）を用いて測定し、黄色度をb\*値で示した。

#### 実施例 1

図3-aに示すような円筒状の重合器を用いて反応を行った。この重合器1は、内容積0.57m<sup>3</sup>であり、厚み1mm、幅0.1m、長さ7.5mのステンレススチールSUS316L製平板状ガイド7を5枚備えており、重合器1に供給されるプレポリマー3は分配板6により各平板状ガイド7の両面に均一に分配される。重合器1の外側はジャケット（図示せず）になっており、熱媒で加温される。重合器1にプレポリマー3を攪拌するための装置は備え付けられていない。

この重合器1に、ビスフェノールAとジフェニルカーボネート（対ビスフェノールAモル比1.05）から製造した、 $\overline{M}_n$ 7,000のプレポリマー3を、原料供給口5から50

k g / h r の流量で連続的に供給し、260℃、圧力53 Pa (0.4 mm Hg) の条件で、排出口10から芳香族ポリカーボネートを連続的に抜き出しながら重合を行った。運転開始25時間後、及び50時間後に排出口10から排出された芳香族ポリカーボネートはいずれも $\overline{M}_n$  11,200であり、着色がなく(b\*値3.4)、不純物及び熱分解生成物を含まない透明なポリマーであった。

25時間後の重合原料の液容量Vは、下式によって求めた。

$$V = [ (w_1 - w_2 - w_3) / \rho ] - v_0$$

ここで、各番号の意味は以下の通りである。

$w_1$  : プレポリマーの25時間積算供給量 [k g]

$w_2$  : 重合器から排出された芳香族ポリカーボネートの25時間積算量 [k g]

$w_3$  : 重合器から留出するフェノール等の25時間積算量 [k g]

$v_0$  : 配管中のプレポリマー量 [ $m^3$ ]

$\rho$  : 重合原料の比重 [k g /  $m^3$ ]

上記式における $w_1$ は1,250 k g、 $w_2$ は1,064 k g、 $w_3$ は10 k g、 $v_0$ は0.01  $m^3$ 、 $\rho$ は1,100 k g /  $m^3$ であり、従って25時間後の液容量Vは0.15  $m^3$

であった。また、重合器ボトムの水平液面の蒸発面面積より、重合器ボトムの液容量は  $0.002 \text{ m}^3$  であった。

25 時間後の平板状ガイド 7 上の流下液面の蒸発面面積は、下式によって求めた。

$$\begin{aligned} & \text{平板状ガイド 7 上の流下液面の蒸発面面積} \\ &= \text{平板状ガイド 7 の幅} \times \text{平板状ガイド 7 の長さ} \times \\ & \quad \text{平板状ガイド 7 の枚数} \times 2 \\ &= 7.5 \text{ (m}^2\text{)} \end{aligned}$$

また、25 時間後の重合器ボトムの水平液面の蒸発面面積は  $0.008 \text{ m}^2$  であった。従って、25 時間後の蒸発面面積  $S$  は約  $7.5 \text{ m}^2$  であった。25～50 時間の間、プレポリマーの積算供給量は、重合器 1 から排出された芳香族ポリカーボネート量と重合器 1 から留出するフェノール等の量の和に等しく、50 時間後の液容量  $V$  は 25 時間後の液容量  $V$  と同じであった。また、50 時間後の蒸発面面積  $S$  も 25 時間後の蒸発面面積  $S$  と同じであった。

従って、25 時間後、50 時間後のいずれも式 (1) の左辺は、1.70、右辺は 1.00 であった。液容量  $V$  は重合器 1 内容積の 26% である。また、芳香族ポリカーボネートの生産速度  $Q$  は、 $49.6 \text{ kg/hr}$  であった。この芳香族ポリカーボネートを  $300^\circ\text{C}$  で射出成形して作製した、厚み

3. 2mmの試験片の耐熱エージングテストを行った結果、125℃、400時間後の $b^*$ 値は3.8であり、顕著な着色は認められなかった。

#### 実施例2～5

実施例1と同様の重合器を用いて、ビスフェノールAとジフェニルカーボネート（対ビスフェノールAモル比1.05）から製造した、異なる $\overline{M}_n$ のプレポリマーを種々の重合条件で重合した。液容量V及び蒸発面面積Sは実施例1と同様に求めた。液容量V及び蒸発面面積S、芳香族ポリカーボネートの $\overline{M}_n$ はいずれも25時間後と50時間後で同じであった。結果をまとめて表1に示す。

表 1

	プレポリマー		温度 (°C)	圧力 (Pa)	芳香族ポリカーボネート (50hr後)		蒸発 面積 (m <sup>2</sup> )	液容量 (m <sup>3</sup> )	(1) 式		液容量 — 重合器 内容積 (%)	耐熱エー ジングテ スト (125°C、 400hr)	芳香族 ポリカーボネート生 産速度 (kg/ hr)
	分子 量	供給量 (kg/hr)			$\overline{M}_n$	b*			左辺	右辺			
実施例 2	1900	100	250	267	5100	3.3	7.5	0.05	2.17	0.90	9	3.7	95.4
実施例 3	4700	70	250	133	8200	3.3	7.5	0.14	1.73	0.96	25	3.7	69.2
実施例 4	7900	60	280	53	17500	3.5	7.5	0.23	1.51	1.15	41	3.9	59.5
実施例 5	5800	30	255	107	10500	3.4	7.5	0.06	2.10	1.01	11	3.8	29.7



## 比較例 1

内容積  $0.6 \text{ m}^3$ 、長さ  $3 \text{ m}$  で、スクリュース総ピッチ数  $100$ 、スクリュースの間隙  $0.1 \text{ mm}$  の噛合型 2 軸スクリュース蒸発器に、実施例 3 と同様のプレポリマーを連続的に供給し、排出口から芳香族ポリカーボネートを連続的に抜き出しながらか重合を行った。プレポリマーの供給量、重合温度、及び重合圧力は実施例 3 と全く同じにした。スクリュースの回転数は  $30 \text{ rpm}$  で行った。25 時間後及び 50 時間後に蒸発器から排出された芳香族ポリカーボネートの  $\overline{M}_n$  はいずれも 5,100 であり、分子量はほとんど上昇しなかった。また、得られた芳香族ポリカーボネートには、着色が認められた ( $b^*$  値 3.9)。実施例 1 と同様にして求めた蒸発器内のプレポリマーの液容量  $V$  は、25 時間後、50 時間後のいずれも  $0.23 \text{ m}^3$  であり、このプレポリマーが蒸発器内で静止しているとして求めた蒸発面面積  $S$  は 25 時間後、50 時間後のいずれも  $1.3 \text{ m}^2$  であった。

従って、25 時間後、50 時間後のいずれも式 (1) の左辺は、0.75、右辺は、0.9 であった。また、芳香族ポリカーボネートの生産速度  $Q$  は、 $69.8 \text{ kg/hr}$  であった。この芳香族ポリカーボネートを実施例 1 と同様にして射出成形して試験片を作製し、耐熱エージングテストを行った結果、 $b^*$  値は 6.5 であり、顕著に着色していた。

## 比較例 2

回転直径 0.25 m の攪拌翼を有する攪拌軸を 2 本有する内容積 0.6 m<sup>3</sup>、長さ 3 m の横型攪拌槽に、実施例 3 と同様のプレポリマーを連続的に供給し、排出口から芳香族ポリカーボネートを連続的に抜き出しながら重合を行った。プレポリマーの供給量、重合温度、及び重合圧力は実施例 3 と全く同じにした。攪拌軸の回転数は 15 rpm で行った。25 時間後及び 50 時間後に重合器から排出された芳香族ポリカーボネートの  $\overline{M}_n$  はいずれも 5,100 であり、分子量はほとんど上昇しなかった。また、得られた芳香族ポリカーボネートには、着色が認められた ( $b^*$  値 3.8)。実施例 1 と同様にして求めた重合器内のプレポリマーの液容量  $V$  は、25 時間後、50 時間後のいずれも 0.24 m<sup>3</sup> であり、このプレポリマーが重合器内で静止しているとして求めた蒸発面面積  $S$  は 25 時間後、50 時間後のいずれも 1.4 m<sup>2</sup> であった。

従って、25 時間後、50 時間後のいずれも式 (1) の左辺は、0.76、右辺は、0.9 であった。また、芳香族ポリカーボネートの生産速度  $Q$  は、69.8 kg/h r であった。この芳香族ポリカーボネートを、実施例 1 と同様にして射出成形して試験片を作製し、耐熱エージングテストを行った結果、 $b^*$  値は 6.2 であり、顕著に着色していた。

#### 実施例 6

図 6 (a) に示すような円筒状の重合器を用いて重合を行

った。この重合器1の内部は、図6(a)に示すように、トップ部、シェル部11及びボトム部に区切られており、また、トップ部とボトム部を連通するように、内径53mm、長さ6mのステンレススチールSUS316L製円筒チューブ状ガイド7Cを9本備えている。トップ部、シェル部及びボトム部は、それぞれシェル部11に通す熱媒によって加熱されている。重合器1に供給されるプレポリマー3はオーバーフローして各円筒チューブ状ガイド7Cの内壁面に均一に分配される。重合器1のトップ部、ボトム部、及びチューブ内を含む重合器の内容積は0.22m<sup>3</sup>である。重合器1にプレポリマーを攪拌するための装置は備え付けられていない。

この重合器1に、ビスフェノールAとジフェニルカーボネート（対ビスフェノールAモル比1.07）から製造した、 $\overline{M}_n$ 6,900のプレポリマー3を原料供給口5から70kg/hの流量で連続的に供給し、265℃、圧力53Pa（0.4mmHg）の条件で、排出口10から芳香族ポリカーボネートを連続的に抜き出しながら重合を行った。25時間後、及び50時間後に排出口10から排出された芳香族ポリカーボネートはいずれも $\overline{M}_n$ 10,100であり、着色がなく（b\*値3.4）、不純物及び熱分解生成物を含まない透明なポリマーであった。実施例1と同様にして求めた25時間後の液容量Vは0.13m<sup>3</sup>であり、重合器ボトム液面より、重合器ボトム液容量は0.018m<sup>3</sup>であり、従

50

って円筒チューブ状ガイド7C内の液容量は0.112 m<sup>3</sup>であった。

25時間後の円筒チューブ状ガイド7C内の蒸発面面積は下式によって求めた。

$$\begin{aligned} & \text{円筒状チューブ状ガイド7C内の蒸発面面積} \\ & = 2 \times \{ (r_1 \times r_1 \times 3.14 - v_1 / n_1 / \ell_1) \\ & \quad / 3.14 \}^{0.5} \times 3.14 \times n_1 \times \ell_1 \end{aligned}$$

ここで、各番号の意味は以下の通りである。

$r_1$  : 円筒チューブ状ガイドの内半径 [mm]

$v_1$  : 円筒チューブ状ガイド内の液容量 [m<sup>3</sup>]

$n_1$  : 円筒チューブ状ガイドの本数

$\ell_1$  : 円筒チューブ状ガイドの長さ [m]

上記式における  $r_1$  は 0.0265 m、 $v_1$  は 0.112 m<sup>3</sup>、 $n_1$  は 9 本、 $\ell_1$  は 6 m である。重合器ボトム蒸発面面積は 0.01 m<sup>2</sup> であり、従って 25 時間後の蒸発面面積  $S$  は 2.2 m<sup>2</sup> であった。25～50 時間の間、プレポリマー 3 の積算供給量は、重合器 1 から排出された芳香族ポリカーボネート量と重合器 1 から留出するフェノール等の量の和に等しく、50 時間後の液容量  $V$  は 25 時間の液容量  $V$  と同じであった。又、50 時間後の蒸発面面積  $S$  も 25 時間後の

蒸発面面積  $S$  と同じであった。

従って、式 (1) の左辺は、1.23、右辺は1.00であった。液容量  $V$  は重合器内容積の59%であった。また、芳香族ポリカーボネートの生産速度  $Q$  は、69.6 kg/h r であった。

#### 実施例 7

実施例 6 と同様の重合器を用いて、重合を行った。ただし、排出口 10 と原料供給口 5 を循環ラインでつなぎ、重合器ボトム部に落下したプレポリマーの一部を排出し、残りは循環ラインを通じて再び原料供給口 5 に戻すようにした。重合器 1 にプレポリマーを攪拌するための装置は備え付けられていない。

この重合器 1 に、ビスフェノール A とジフェニルカーボネート（対ビスフェノール A モル比 1.00）から製造した、 $\overline{M}_n$  1,800 のプレポリマー 3 を、循環ラインを通じて原料供給口 5 より 10 kg/h r の流量で連続的に供給した。重合器内 1 は、240℃、圧力 133 Pa（1.0 mmHg）の条件であり、排出口 10 から生成した芳香族ポリカーボネートの一部を抜き出し、残りは循環ラインを通じて 200 kg/h r の流量で原料供給口 5 に戻し、再び重合を行い、重合器 1 内のプレポリマー量は一定レベルに保つようにした。25 時間後、及び 50 時間後に排出口から排出された芳香族ポリカーボネートはいずれも  $\overline{M}_n$  6,200 であり、着色が

## 5 2

なく（ $b^*$ 値 3.3）、不純物及び熱分解生成物を含まない透明なポリマーであった。実施例 6 と同様にして求めた 25 時間後及び 50 時間後の液容量  $V$  はいずれも  $0.09 \text{ m}^3$  であり、蒸発面面積  $S$  はいずれも  $5.6 \text{ m}^2$  であった。従って、式（1）の左辺は、1.79、右辺は 0.92 であった。液容量  $V$  は重合器内容積の 41% であった。また、芳香族ポリカーボネートの生産速度  $Q$  は、 $9.4 \text{ kg/h r}$  であった。

## 比較例 3

循環ラインを通じて、原料供給口 5 へ戻すプレポリマーの流量を 1,100  $\text{kg/h r}$  とする他は、実施例 7 と全く同様に重合を行った。25 時間後、及び 50 時間後に排出口 10 から排出された芳香族ポリカーボネートはいずれも  $\overline{M}_n$  2,500 であった。供給したプレポリマーに対する  $\overline{M}_n$  の増加量は 700 であったが、この値は実施例 7 の  $\overline{M}_n$  増加量に比べ、1/6 以下であった。実施例 6 と同様にして求めた 25 時間後及び 50 時間後の液容量  $V$  はいずれも  $0.13 \text{ m}^3$  であり、蒸発面面積  $S$  はいずれも  $0.88 \text{ m}^2$  であった。従って、式（1）の左辺は、0.83、右辺は 0.86 であり、左辺の値は右辺の値よりも小さかった。

## 実施例 8

図 4（a）に示すような、円筒状の重合器を用いて反応を行った。この重合器 1 は、内容積  $0.6 \text{ m}^3$  であり、太さ 1 mm、長さ 8 m のステンレススチール SUS 316 L 製円柱

状ガイド 7 A を 30 本備えており、重合器 1 に供給されるプレポリマー 3 は分配板 6 により各ガイドに均一に分配される。重合器 1 の外側はジャケット（図示せず）になっており、熱媒で加温されている。重合器 1 にプレポリマーを攪拌するための装置は備え付けられていない。

この重合器 1 に、ビスフェノール A とジフェニルカーボネート（対ビスフェノール A モル比 1.05）から製造した、 $\overline{M}_n$  6,200 のプレポリマーを 18 kg/hr の流量で原料供給口 5 から連続的に供給し、265℃、圧力 67 Pa

（0.5 mmHg）の条件で、排出口 10 から芳香族ポリカーボネートを連続的に抜き出しながら重合を行った。25 時間後、及び 50 時間後に排出口 10 から排出された芳香族ポリカーボネートはいずれも  $\overline{M}_n$  11,700 であり、着色がなく（b\* 値 3.4）、不純物及び熱分解生成物を含まない透明なポリマーであった。実施例 1 と同様にして求めた 25 時間後の液容量 V は 0.07 m<sup>3</sup> であり、重合器ボトムの液面より、重合器ボトムの液容量は 0.015 m<sup>3</sup> であり、従って円柱状ガイド 7 A 上の液容量は 0.055 m<sup>3</sup> であった。25 時間後の円柱状ガイド 7 A 上の蒸発面面積は下式によって求めた。

円柱状ガイド 7 A 上の蒸発面面積

$$= 2 \times \{ (r_2 \times r_2 \times 3.14 + v_2 / n_2 / l_2) \}$$

54

$$/ 3.14 \times 0.5 \times 3.14 \times n_2 \times \ell_2$$

ここで、各番号の意味は以下の通りである。

- ①円柱状ガイドの  $r_2$  [m]
- ②円柱状ガイド上の  $v_2$  [m<sup>3</sup>]
- ③円柱状ガイドの本数  $n_2$
- ④円柱状ガイドの長さ  $\ell_2$  [m]

上記式における  $r_2$  は 0.0005 m、 $v_2$  は 0.055 m<sup>3</sup>、 $n_2$  は 30 本、 $\ell_2$  は 8 m である。重合器ボトムの蒸発面面積は 0.008 m<sup>2</sup> であり、従って 25 時間後の蒸発面面積  $S$  は 13.0 m<sup>2</sup> であった。25～50 時間の間、プレポリマー 3 の積算供給量は、重合器 1 から排出された芳香族ポリカーボネート量と重合器から留出するフェノール等の量の和に等しく、50 時間後の液容量  $V$  は 25 時間後の液容量と同じであった。また、50 時間後の蒸発面面積  $S$  も 25 時間後の蒸発面面積  $S$  と同じであった。

従って、式 (1) の左辺は、2.27、右辺は 1.03 であった。液容量  $V$  は重合器内容積の 12% であった。また、芳香族ポリカーボネートの生産速度  $Q$  は、17.8 kg/h r であった。この芳香族ポリカーボネートについて、実施例 1 と同様にして射出成形して試験片を作製し、耐熱エージングテストを行った結果、 $b^*$  値は 3.9 であり、顕著な着色は認められな



かった。

#### 実施例 9 ～ 12

実施例 8 と同様の重合器を用いて、ビスフェノール A とジフェニルカーボネート（対ビスフェノール A モル比 1 . 05）から製造した、異なる  $\overline{M}_n$  のプレポリマーを種々の重合条件で重合した。液容量 V 及び蒸発面面積 S は実施例 8 と同様にして求めた。液容量 V 及び蒸発面面積 S、芳香族ポリカーボネートの  $\overline{M}_n$  はいずれも 25 時間後と、50 時間後で同じであった。結果をまとめて表 2 に示す。

表 2

	プレポリマー		温度 (°C)	圧力 (Pa)	芳香族ポリカーボネート (50hr後)		蒸発 面積 (m <sup>2</sup> )	液容量 (m <sup>3</sup> )	(1) 式		液容量 — 重合器 内容積 (%)	芳香族 ポリカーボネート生 産速度 (kg/ hr)
	分子量	供給量 (kg/hr)			$\overline{M}_n$	b*			左辺	右辺		
実施例 9	1800	40	245	267	5300	3.3	9.0	0.04	2.35	0.91	7	37.9
実施例 10	4400	30	250	120	8300	3.3	12.0	0.06	2.30	0.97	11	29.6
実施例 11	6100	20	280	53	16500	3.5	23.0	0.18	2.10	1.13	30	19.7
実施例 12	5700	10	260	93	10800	3.4	11.0	0.04	2.43	1.02	7	9.9

## 実施例 13

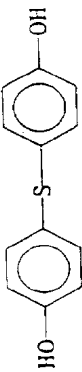
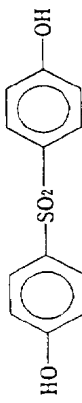
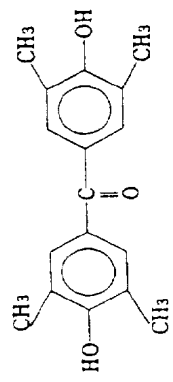
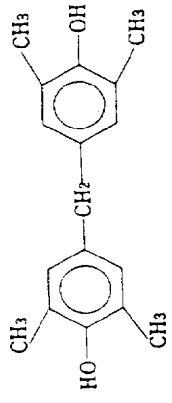
ビスフェノール A のかわりに 1, 1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンを用いて製造した  $\overline{M}_n$  7, 000 のプレポリマーを用いる以外は、実施例 1 と全く同様の条件で反応を行った。25 時間後、及び 50 時間後に排出口 10 から排出された芳香族ポリカーボネートはいずれも  $\overline{M}_n$  11, 000 であり、着色がなく ( $b^*$  値 3.4)、不純物及び熱分解生成物を含まない透明なポリマーであった。実施例 1 と同様にして求めた 25 時間後及び 50 時間後の液容量  $V$  はいずれも  $0.17 \text{ m}^3$  であり、蒸発面面積  $S$  はいずれも  $7.5 \text{ m}^2$  であった。従って、式 (1) の左辺は、1.64、右辺は 1.00 であった。液容量  $V$  は重合器内容積の 30% であった。また、芳香族ポリカーボネートの生産速度  $Q$  は、 $49.7 \text{ kg/hr}$  であった。

## 実施例 14 ~ 17

芳香族ジヒドロキシ化合物として、ビスフェノール A のかわりに、ビスフェノール A とビスフェノール A 以外の種々の芳香族ジヒドロキシ化合物との混合物を用いて製造した  $\overline{M}_n$  7, 000 のプレポリマーを用いる以外は実施例 1 と全く同様の条件で重合を行った。ただし、ビスフェノール A とビスフェノール A 以外の芳香族ジヒドロキシ化合物の比率はモル比で 1 : 1 とし、その合計量は実施例 1 のビスフェノール A と当モルとした。液容量  $V$  及び蒸発面面積  $S$  は実施例 1 と同様にして求めた。液

容量  $V$  及び蒸発面面積  $S$ 、芳香族ポリカーボネートの  $\overline{M}_n$  はいずれも 25 時間後と、50 時間後で同じであった。結果をまとめて表 3 に示す。

表 3

	ビスフェノールA以外の 芳香族ジヒドロキシ化合物	芳香族ポリカ ーボネート (50hr後)		蒸発 面積 ( $m^2$ )	液容量 ( $m^3$ )	(1) 式		液容量 — 重合器 内容積 (%)	芳香族 ポリカ ーボネ ート生 産速度 (kg/ hr)
		$\overline{M}_n$	$b^*$			左辺	右辺		
実施例 1 4		10700	3.5	7.5	0.14	1.73	0.81	25	49.7
実施例 1 5		11700	3.4	7.5	0.15	1.70	1.03	26	49.6
実施例 1 6		11200	3.4	7.5	0.15	1.70	1.02	26	49.6
実施例 1 7		11800	3.4	7.5	0.15	1.70	1.03	26	49.6

## 実施例 18

図4 (a) に示すような、円筒状の重合器を用いて反応を行った。この重合器1は、内容積 $0.28\text{ m}^3$ であり、太さ $2\text{ mm}$ 、長さ $4\text{ m}$ のステンレススチール SUS 316 L 製円柱状ガイド7Aを50本備えており、重合器1に供給されたプレポリマー3は分配板6により各ガイドに均一に分配される。ただし、排出口10と原料供給口5を循環ラインでつなぎ、重合器ボトムに落下したプレポリマーは循環ラインを通じて再び原料供給口5に戻すようにした。重合器1にプレポリマーを攪拌するための装置は備え付けられていない。

この重合器1に、ビスフェノールAとジフェニルカーボネート（対ビスフェノールAモル比 $1.05$ ）から製造した、 $\overline{M}_n 4,700$ のプレポリマー3を $0.03\text{ m}^3$ 仕込み、反応温度 $280^\circ\text{C}$ 、反応圧力 $53\text{ Pa}$ （ $0.4\text{ mmHg}$ ）、循環流量 $25\text{ リットル/h r}$ の条件で、2時間バッチ重合を行った。2時間後、 $\overline{M}_n 8,100$ の着色がなく（ $b^*$ 値 $3.3$ ）、不純物及び熱分解生成物を含まない透明な芳香族ポリカーボネートが得られた。最初に仕込んだプレポリマー量から循環ライン等に存在するプレポリマー量及び重合器1から留出したフェノール等の量を差し引いて求めた、2時間後の円柱状ガイド7A表面上及び重合器ボトムのプレポリマーの液容量 $V$ は $0.028\text{ m}^3$ であり、実施例8と同様にして求めた蒸発面面積 $S$ は $1.8\text{ m}^2$ であった。式（1）の左辺は

1.81、右辺は0.96であった。液容量Vは重合器内容積の10%であった。

また、芳香族ポリカーボネートの生産速度Qは、16.3 kg / hrであった。

#### 比較例 4

円柱状ガイド7Aの太さが0.1mmである他は、実施例18と全く同様な重合器を用いて、実施例18と同様な重合条件でバッチ重合を行った。2時間後に得られた芳香族ポリカーボネートの分子量は5,500であった。実施例18と同様にして求めた2時間後の液容量Vは0.028m<sup>3</sup>、蒸発面面積Sは0.22m<sup>2</sup>であり、式(1)の左辺は0.90、右辺は0.91であった。

### 産業上の利用可能性

本発明の方法を用いると、従来法において製造中に起き易かった着色がなく、また不純物も熱分解生成物もない耐熱性に優れた高品質の芳香族ポリカーボネートを、高い重合速度で製造できるだけでなく、非常に大きな攪拌動力を必要とすることなく、且つ製造のスケールアップが容易なので、工業的に有利である。



## 請 求 の 範 囲

1. 芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートの溶融混合物、及び

芳香族ジヒドロキシ化合物をジアリールカーボネートと反応させることを包含するプロセスによって得られる溶融プレポリマー

からなる群より選ばれる少なくとも1種の重合原料を、重合器においてエステル交換反応に付すことを包含し、その際、該重合原料が重合器において液状物の形で存在し、且つ重合器においてエステル交換されつつある該重合原料液状物が露呈表面を有する状態で反応させる、芳香族ポリカーボネートの製造方法において、

該重合原料液状物のエステル交換反応を、下記式(1)を満足する反応条件下で行なうことを特徴とする方法。

$$\log(S/V) \geq 2 \times 10^{-5} \times \overline{M}_n + 0.8 \quad (1)$$

但し、上記式(1)において：

Sは、該重合原料液状物の露呈表面の面積(m<sup>2</sup>)

として定義される蒸発面面積(m<sup>2</sup>)を表わし；

Vは、該重合器中に存在する該重合原料液状物の容量(m<sup>3</sup>)を表わし；そして

$\overline{M}_n$ は、製造する芳香族ポリカーボネートの数平均分子量を表わす。

2. 該重合器の内壁と該重合器中に設けられたガイドとから

## 6 4

なる群から選ばれる少なくとも 1 種の固形状物体の表面に沿って、該重合原料液状物を接触落下させる濡らし落下方式によって、該重合原料液状物のエステル交換反応を行うことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

3. 該重合原料液状物の容量  $V$  が重合器の内容積の 5 % 以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の方法。

4. 該重合原料液状物の蒸発面面積  $S$  ( $\text{m}^2$ ) が下記式 (2) を満足することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

$$S \geq 0.03Q \quad (2)$$

但し、上記式 (2) において、 $Q$  は芳香族ポリカーボネートの生産速度 ( $\text{kg} / \text{hr}$ ) を表わす。

5. 該芳香族ポリカーボネートの生産速度  $Q$  が  $1 \text{ kg} / \text{hr}$  以上であることを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

1/5

FIG.1 (a)

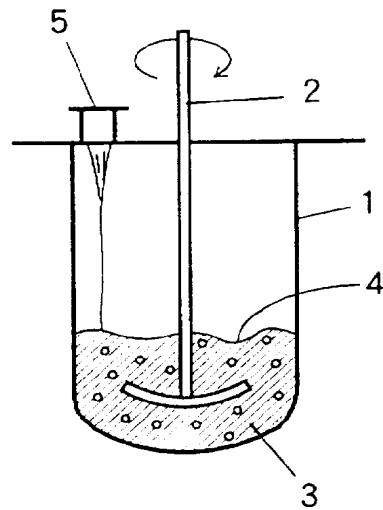


FIG.1 (b)

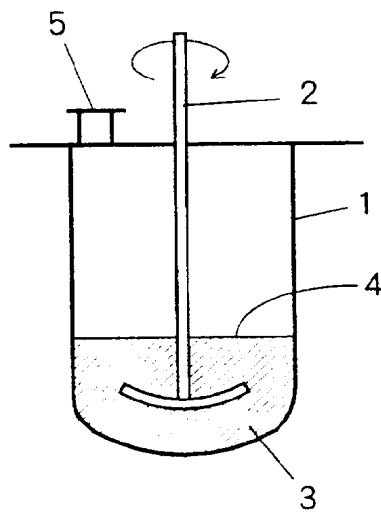


FIG.2 (a)

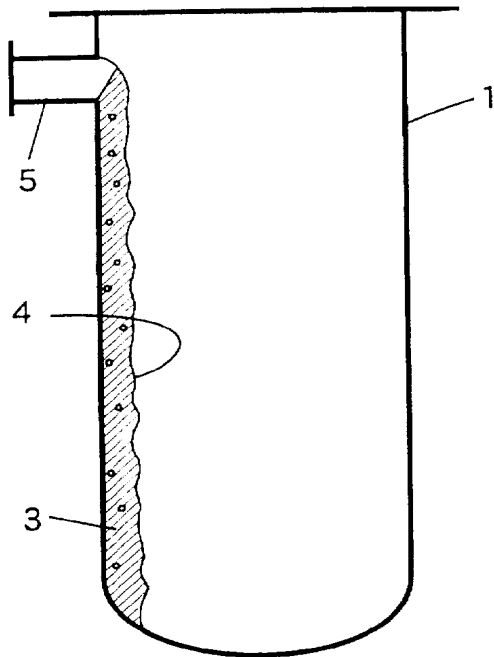


FIG.2 (b-1)

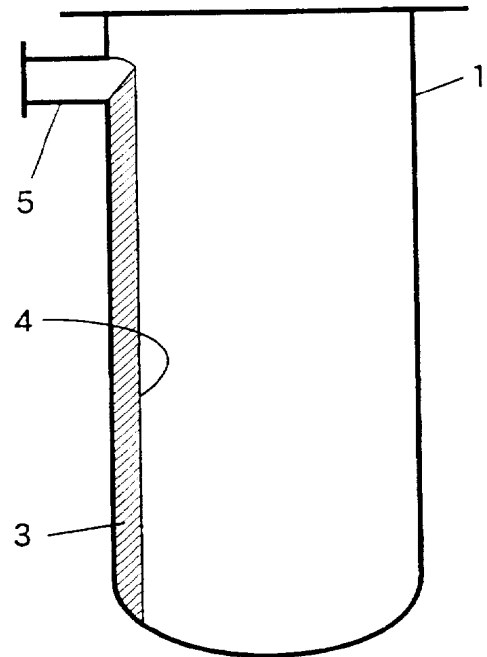
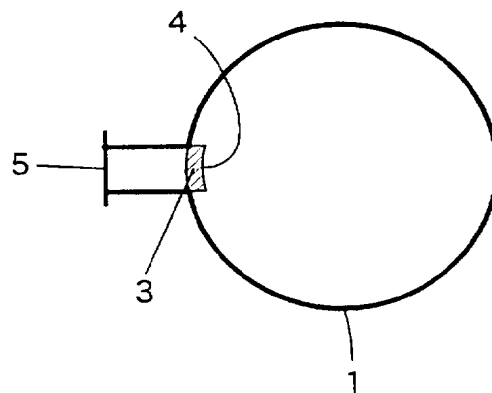


FIG.2 (b-2)



3/5

FIG.3 (a)

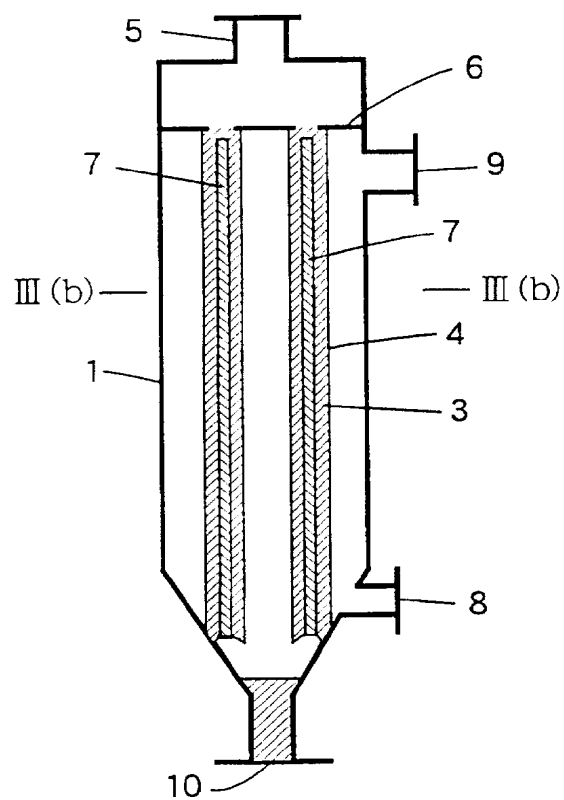


FIG.3 (b)

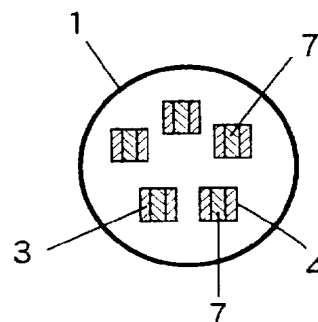


FIG.4 (a)

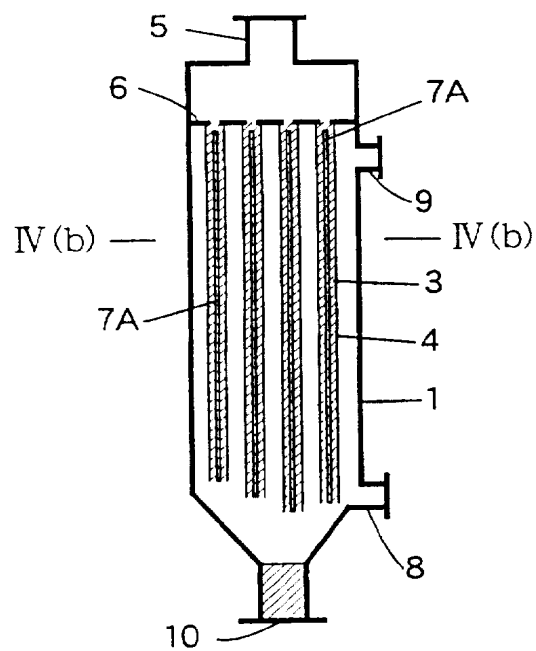


FIG.4 (b)

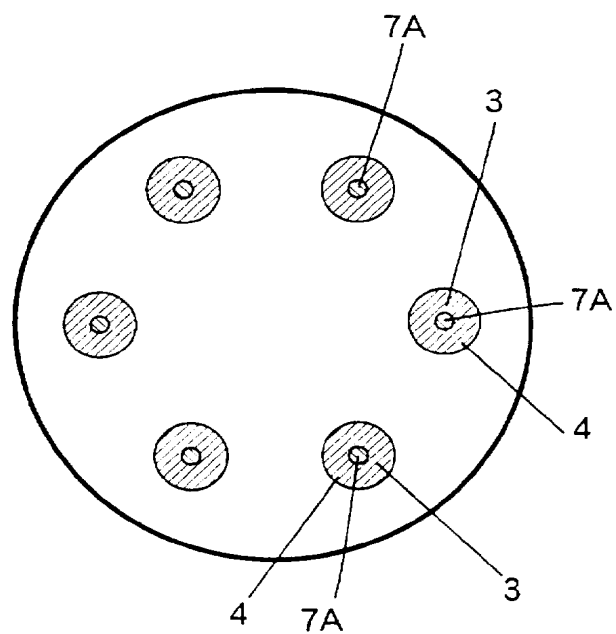


FIG.5

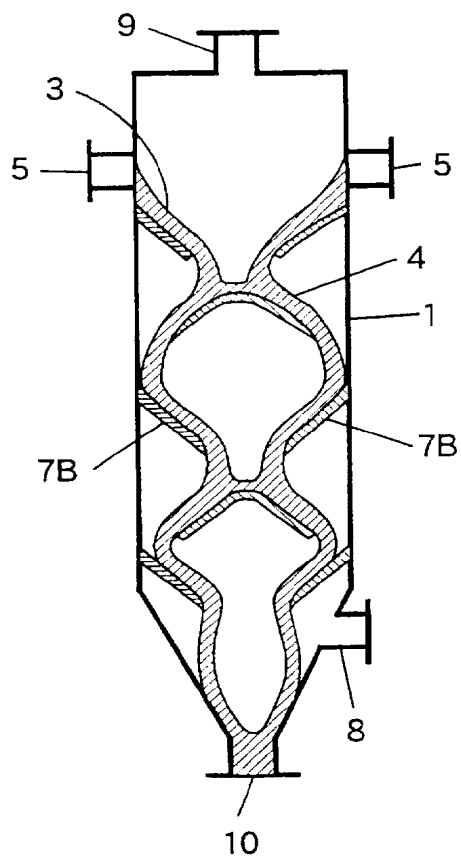


FIG.6 (a)

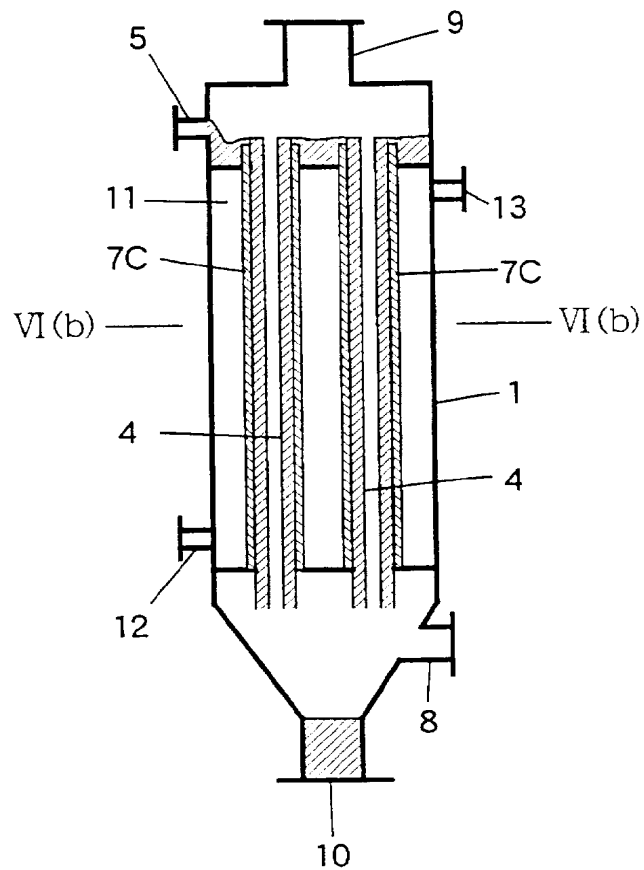
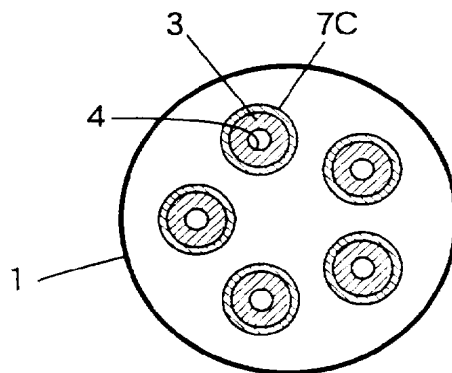


FIG.6 (b)



5/5

FIG.7 (a)

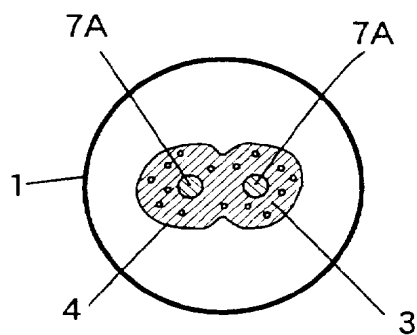
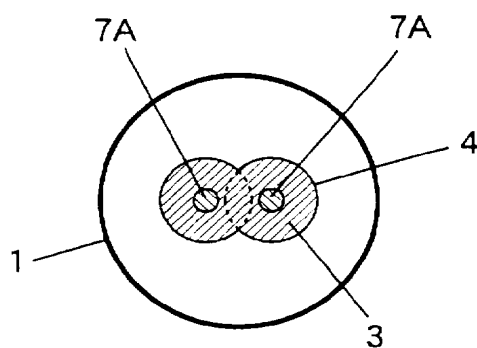


FIG.7 (b)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/03658

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C08G64/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> C08G64/00-C08G64/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1940 - 1996	Jitsuyo Shinan Toroku
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1996	Koho 1996 - 1996
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1996	

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P	JP, 8-239465, A (Mitsubishi Chemical Corp.), September 17, 1996 (17. 09. 96), Claim; paragraphs (0024), (0026), (0030), (0039), (0040); Figs. 1, 2 (Family: none)	1 - 5
X	JP, 4-72327, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), March 6, 1992 (06. 03. 92), Claim; page 5, lower left column, line 11 to lower right column, line 19 (Family: none)	1 - 5
X	JP, 4-106124, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), April 8, 1992 (08. 04. 92), Claim; page 6, upper left column, line 1 to lower left column, line 11 (Family: none)	1 - 5
P	JP, 8-268969, A (Minnesota Mining & Mfg. Co.), October 15, 1996 (15. 10. 96), Claim; paragraphs (0017), (0020) to (0025), (0027), (0033), (0038); Figs. 1 to 4	1 - 5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## • Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

March 4, 1997 (04. 03. 97)

Date of mailing of the international search report

March 18, 1997 (18. 03. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/03658

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P	& US, 5476919, A & DE, 19605812, A1  JP, 8-193126, A (Mitsubishi Chemical Corp.), July 30, 1996 (30. 07. 96), Claim; Fig. 1 (Family: none)	1 - 5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int Cl<sup>6</sup> C 08 G 64 / 30

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>6</sup> C 08 G 64 / 00 - C 08 G 64 / 42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1940-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1996年
日本国実用新案登録公報	1996-1996年
日本国登録実用新案公報	1994-1996年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P	J P, 8-239465, A (三菱化学株式会社) 17. 9月. 1996 (17. 09. 96) 特許請求の範囲、段落 [0024]、[0026]、[0030]、[0039]、 [0040]、[図1]、[図2] ファミリーなし	1~5
X	J P, 4-72327, A (出光石油化学株式会社) 6. 3月. 1992 (06. 03. 92) 特許請求の範囲、第5頁左下欄第11行~右下欄第19行 ファミリーなし	1~5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
04. 03. 97

国際調査報告の発送日  
18.03.97

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
原田 隆興

4 J 9641

電話番号 03-3581-1101 内線 3459

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 4-106124, A (ダイセル化学工業株式会社) 8. 4月. 1992 (08. 04. 92) 特許請求の範囲、第6頁左上欄第1行～左下欄第11行 ファミリーなし	1～5
P	J P, 8-268969, A (ミネソタ マイニング アンド マニファクチャ リング カンパニー) 15. 10月. 1996 (15. 10. 96) 特許請求の範囲、段落 [0017]、[0020]～[0025]、[0027]、 [0033]、[0038]、[図1]～[図4] & US, 5476919, A & DE, 19605812, A1	1～5
P	J P, 8-193126, A (三菱化学株式会社) 30. 7月. 1996 (30. 07. 96) 特許請求の範囲、[図1] ファミリーなし	1～5